

Л.Ф. СИМАНЕНКО, В.В. РАТКИН

**ПАРТИЗАНСКОЕ СКАРНОВО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОЕ
МЕСТОРОЖДЕНИЕ:**

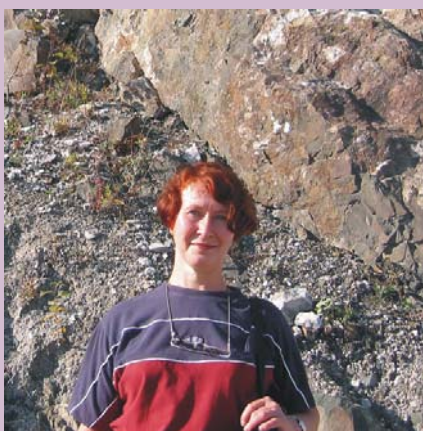
геология, минералогия, генезис



L.F. SIMANENKO, V.V. RATKIN

PARTIZANSKY BASE-METAL SKARN DEPOSIT:

Geology, Mineralogy, Genesis



Симаненко Людмила Федоровна - кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории металлогении благородных металлов ДВГИ ДВО РАН. Окончила геологический факультет Ленинградского (Санкт-Петербургского) Университета в 1973 г. В ДВГИ работает с 1975 г. Специалист в области геохимии и минералогии рудных месторождений. Автор более 40 научных работ.



Раткин Владимир Васильевич - доктор геолого-минералогических наук. Окончил с отличием геологический факультет МГУ в 1972 г. С 1988 по 1996 гг. возглавлял лабораторию металлогении рудных районов ДВГИ ДВО РАН. Участник международных геологических проектов, многих геологических и океанологических экспедиций. Специалист в области геологии, металлогении, рудогенеза. Автор более 100 научных работ. В настоящее время живет в г. Кашире Московской области.

УДК 553.41 : 549.3 (571.63)

Симаненко Л.Ф., Раткин В.В.

ПАРТИЗАНСКОЕ СКАРНОВО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ: геология, минералогия, генезис (Таухинская металлогеническая зона, Сихотэ-Алинь). Москва: Наука, 2008. – 158 с. – ISBN 978-5-02-036635-0.

В монографии последовательно рассмотрены основные черты магматизма и металлогении Восточно-Сихотэ-Алинского вулканно-плутонического пояса, геологическое строение Дальнегорского района и Партизанского скарново-полиметаллического месторождения. Представлены результаты детального изучения минеральных ассоциаций, вертикальной минералого-геохимической зональности месторождения и типоморфных особенностей силикатных и рудообразующих минералов. Обсуждаются формы нахождения Bi и Ag в рудах и закономерности локализации висмутовой и серебряной минерализации в рудных телах. С учетом полученных данных рассмотрен генезис месторождения. Демонстрируется возможность использования выявленной вертикальной зональности оруденения для прогнозной оценки скарново-полиметаллических объектов района.

Книга будет интересна для специалистов по металлогении, минералогии, геохимии и геологов производственных организаций, занимающихся разведкой руд.
Ил. 24, табл. 28, библи. 121.

Simanenko L.F., Ratkin V.V.

PARTIZANSKY BASE-METAL SKARN DEPOSIT: Geology, Mineralogy, Genesis (Taukha Metallogenic Zone, Sikhote-Alin). Moscow: Nauka, 2008. 158 p. – ISBN 978-5-02-036635-0.

Major features of magmatism and metallogeny of the East Sikhote-Alin volcanic-plutonic belt, geologic structure of the Dalnegorsk ore district and Partizansky base-metal skarn-type deposit are considered in a consecutive order in the book. The monograph presents the results of the comprehensive studies of mineral assemblages, vertical mineralogical-geochemical zonality of orebodies as well as the characteristic features of main silicates and ore minerals. Distribution regularities of Ag and Bi minerals within several orebodies and silver and bismuth forms of occurrence are discussed. Taking into account the data obtained the genesis of the deposit is considered. It was shown that the using of data on vertical zonality could make available scientific forecasting of ore finding at the deeper parts of the deposit.

The book could be of interest for experts in metallogeny, mineralogy, geochemistry as well as for field geologists exploiting mineral deposits.
Ill. 24, Tabl. 28, Bibl. 121.

Ответственный редактор *В.Г. Хомич*

Рецензенты *С.П. Гарбузов, В.В. Голозубов*

Утверждено к печати Ученым советом ДВГИ ДВО РАН

ISBN 978-5-02-036635-0...

© Наука, 2008

© ДВГИ ДВО РАН, 2008

© Симаненко Л.Ф., Раткин В.В., 2008

ВВЕДЕНИЕ

Более чем вековое изучение геологии Дальнегорского рудного района, являющего собой своего рода «дальневосточный клондайк», привело к многочисленным открытиям, во многом изменившим прежние представления о его геологии и минеральном потенциале. И поныне негаснущий интерес исследователей к геологии и богатым минеральным кладовым района сопровождается радостью новых находок и новых знаний.

В истории геологического и минерагенического познания широко известной рудоносной площади оставил свой заметный след не один десяток геологов-производственников и ученых. Перечислить всех поименно в рамках монографии сложно. Тем не менее, в числе исследователей, внесших свой вклад в изучение геологии и полезных ископаемых района, назовем здесь такие имена, как Н.В. Анфилов, В.А. Баскина, Е.И. Бедокуров, Н.С. Благодарева, О.П. Бородин, И.А. Бородина, Ю.С. Бородаев, Н.В. Булавко, В.С. Булыго, Г.П. Василенко, Г.П. Воларович, Ю.Г. Волохин, П.С. Гарбузов, С.П. Гарбузов, О.А. Гвоздицкий, И.Н. Говоров, В.В. Голозубов, Ю.Т. Гурулев, М.Г. Добровольская, А.С. Зверев, В.Н. Колесников, Р.В. Король, Е.Г. Корсунов, Б.В. Кузнецов, Д.Н. Кузнецов, А.С. Лопата, В.А., Михайлов, Н.Н. Мозгова, Н.А. Носенко, Е.С. Павлов, В.П. Парняков, Ф.К. Попов, Е.А. Радкевич, В.Д. Саввин, О.Л. Свешникова, А.Н. Седых, Н.Д. Синдеева, С.С. Смирнов, В.И. Теребило, И.Н. Томсон, В.П. Уткин, Г.Н. Федчина, А.И. Ханчук, Л.Н. Хетчиков, А.В. Чернышов, Т.Н. Шадлун, В.М. Щербинин, Ю.П. Юшманов.

Авторам монографии также посчастливилось провести несколько полевых сезонов в Дальнегорском районе. В начале 90-х годов прошлого века в условиях формирующегося рынка минерального сырья на первое место выступили прикладные аспекты, связанные с освоением минеральных богатств России. Детальное исследование вещественного состава руд и зональности жильных и скарново-рудных тел было весьма актуально как для создания гибкой системы отработки полиметаллических месторождений района, так и для разработки прогнозной оценки распространения промышленного комплексного оруденения на глубину.

На первом этапе наших исследований главная цель работы на полиметаллических объектах Дальнегорской группы заключалась в установлении основных закономерностей распределения редких и рассеянных элементов в рудных телах и минералах-концентраторах, выявлении пространственной изменчивости минеральных ассоциаций. Для наиболее детального изучения было выбрано скарновое месторождение Партизанское, рудные тела которого было возможно проследить в те годы на значительную глубину (были опробованы шесть горизонтов в диапазоне от +285 м до -135 м).

Минералого-геохимическое изучение Партизанского месторождения проводилось с широким привлечением методов оптической и электронно-зондовой минералогии, термобарогеохимии и геохимии стабильных изотопов кислорода, углерода, серы и бора. Датирование рудоносных магматических комплексов и рудных минеральных ассоциаций осуществлялось на основе К-Аг и Аг-Аг методов.

По мере накопления фактического материала круг решаемых авторами задач расширялся. Анализ обширных литературных и собственных данных позволил с большей достоверностью, чем это было раньше, судить об особенностях генезиса скарновых месторождений района, подойти к решению таких ключевых вопросов как возраст скарново-рудных тел, пространственно-временное соотношение скарново-полиметаллического оруденения с ранними боросиликатными и поздними серебро-сульфосольными рудами.

Для создания у читателя целостной картины строения региона и более четкого представления о пространственно-временном положении свинцово-цинкового оруденения в общей структуре Восточно-Сихотэ-Алинского вулканоплутонического пояса авторы предваряют описание главного объекта исследования – Партизанского месторождения – краткой характеристикой магматизма и металлогении центральной части вышеназванного пояса. Кроме того, информация, содержащаяся в первых двух главах, имеет большое значение для понимания генезиса месторождения.

За ценные советы, консультации и доброжелательные критические замечания авторы глубоко благодарны следующим сотрудникам ДВГИ ДВО РАН Л.Н. Хетчикову, И.Н. Говорову, В. В. Голозубову, С.А. Коренбауму, С.П. Гарбузову, В.П. Симаненко, В.Г. Гоневчуку, В.В. Иванову, В.К. Попову. Авторы искренно признательны В.И. Сапину, В.М. Округину, В. М Чубарову, Н.Е. Сергеевой за необходимое содействие в выполнении аналитических исследований на микрозондах. Огромная помощь в проведении термобарогеохимических исследований оказана В.А. Пахомовой. В ходе сбора и полевой обработки материалов авторы постоянно пользовались поддержкой и помощью сотрудников ГРЭ «Дальполиметалл» и объединения «Бор» В.Н. Колесникова, А.В. Чернышова, Н.А. Носенко, В.Е. Дмитриева, А.Л. Мухина, В.П. Невзорова, И.Н.Тараскиной и др. Пользуемся случаем поблагодарить их за содействие в работе.

Особую признательность выражаем ответственному редактору монографии профессору В.Г. Хомичу, чьи конструктивные замечания с благодарностью учтены на заключительном этапе работы над рукописью.

ГЛАВА 1

ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ МАГМАТИЗМА И МЕТАЛЛОГЕНИИ ВОСТОЧНО-СИХОТЭ-АЛИНСКОГО ВУЛКАНО-ПЛУТОНИЧЕСКОГО ПОЯСА И ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННОЕ ПОЛОЖЕНИЕ СВИНЦОВО-ЦИНКОВОГО ОРУДЕНЕНИЯ

Основные свинцово-цинковые месторождения Дальнего Востока России, в том числе и сконцентрированные в Дальнегорском рудном районе, тесно ассоциированы с магматическими комплексами Восточно-Сихотэ-Алинского вулканоплутонического пояса – одной из крупнейших металлоносных структур тихоокеанской окраины Азии. Здесь, кроме месторождений свинца и цинка, обеспечивающих в настоящее время более 50% добычи руд свинца Российской Федерации (Кладовые России ..., 2005), располагаются многочисленные месторождения олова и уникальное месторождение бора.

Формирование Восточно-Сихотэ-Алинского пояса связывается с позднемеловым-раннепалеоценовым этапом развития континентальной окраины Азии и интерпретируется как отражение процесса субдукции Тихоокеанской плиты под континент (Геодинамика, магматизм ..., 2006; Раткин и др., 1997). Эти процессы обусловили поперечную зональность пояса. (Вулканические пояса..., 1984; Геодинамика, магматизм ..., 2006; Раткин и др., 1997). Вблизи побережья Японского моря располагается главная вулканическая зона, где горизонтально залегающие вулканиды практически полностью перекрывают складчатые раннемеловые комплексы. Западнее, в 20–25 км от побережья, вулканиды развиты спорадически в виде локальных вулканотектонических депрессий и образуют тыловую зону, где широко проявлены комагматичные вулканидам интрузивные комплексы. По данным петрологических работ (Баскина, 1982; Вулканические пояса..., 1984; Михайлов, 1989), слагающие указанные зоны вулканические породы формировались в аэральской и субаэральской обстановке, сходно эволюционировали во времени, но петрохимически отчетливо различаются.

Среди вулканидов главной вулканической зоны преобладают породы известково-щелочных серий. В позднем сеномане это преимущественно андезит-базальты и их туфы (синанчинская свита). В туроне-сантоне – туфы риолитов и игнимбриты (приморская серия), а в маастрихт-датское время – андезиты, калиевые дациты и риолиты (самаргинская, дальнегорская свиты). При близких содержаниях K_2O и Na_2O в кислых породах, в составе андезитов и базальтов проявлено преобладание Na_2O .

Тыловую зону пояса слагают преимущественно субщелочные породы (при доминировании K_2O среди щелочей). В основании вулканического разреза преобладают сеноман-туронские субщелочные базальты, выше – турон-кампанские риолиты и риодациты. Завершают разрез маастрихт-датские трахиандезиты, трахидациты, риодациты и риолиты.

Сходную петрохимическую зональность проявляют гранитоиды, ассоциированные с поздней мел-датскими вулканическими породами. Среди интрузивов главной вулканической зоны наиболее многочисленны гранитоиды известково-щелочных серий, а в тыловой зоне преобладают монцитонитоиды.

Зональность пояса не менее отчетливо проявляется в магнитной восприимчивости слагающих его магматических пород. По данным детальным петрофизических исследований (Раткин и др., 1997), гранитоиды главной вулканической зоны по уровню магнитной восприимчивости соответствуют магнетитовой (выше 1000 ед. SI) и промежуточной магнетит-ильменитовой (300-1000 ед. SI) серий. Кислые интрузивы тыловой зоны сложены преимущественно гранитоидами промежуточной серии (300-1000 ед. SI), а крайняя западная, наиболее удаленная от побережья, часть зоны проявлена как цепь ильменитовой серии с магнитной восприимчивостью, не превышающей 300 ед. SI.

Вулканиды тыловой зоны аналогично гранитоидам демонстрируют большую восстановленность при сравнении с одновозрастными вулканидами главной зоны. Магнитная восприимчивость дацитов главной вулканической зоны (нижняя часть левособолевской свиты) варьирует около 300 ед. SI, а магнитная восприимчивость трахидациоид тыловой зоны (дорофеевская свита) не превышает 100 ед. SI.

Сеноман – маастрихтские вулканиды Восточно-Сихотэ-Алинского пояса локально перекрываются палеоцен-эоценовыми трахириолитами, туфами, игнимбритами и базальтами контрастной базальт-риолитовой серии. Указанные вулканиды формируют локальные вулкано-тектонические депрессии, поперечные к общему простиранию пояса, и имеют крайне незначительную латеральную изменчивость. Формирование этой серии происходило в обстановке внутриплитного рифтинга (Геодинамика, магматизм ..., 2006) и связано с исходными магмами крайне высокой восстановленности (Гребенников, 2003).

Восточно-Сихотэ-Алинский вулкано-плутонический пояс в региональном структурном плане выступает как постагрегационный. Вулканиды перекрывают складчатые комплексы средне мелового орогенного пояса, образованного разнородными раннемеловыми террейнами – фрагментами аккреционной призмы (Таухинский террейн), островодужной системы (Кемский террейн) и турбидитового бассейна (Журавлевско-Амурский террейн) (Геодинамика, магматизм ..., 2006).

Месторождения свинца и цинка, пространственно ассоциированные с вулкано-плутоническими комплексами Восточно-Сихотэ-Алинского вулканического пояса, выявлены в пределах Таухинской и Лужкинской металлогенических зон Восточно-Сихотэ-Алинского металлогенического пояса (рис. 1). При этом собственно свинцово-цинковые месторождения располагаются исключительно в Таухинской зоне, а в Лужкинской зоне концентрируются оловорудные месторождения, в которых свинец и цинк выступают попутчиками олова в составе олово-сульфидных руд.

Таухинская зона полиметаллических и борных месторождений охватывает центральную и восточную часть одноименного террейна, где доминируют вулкано-плутонические комплексы известково-щелочных серий. Террейн является фрагментом аккреционной призмы и сложен раннемеловыми (неокомскими) терригенными, в том числе олистостромовыми, толщами с глыбами и конседиментационными аллохтонными пластинами терригенных пород верхней перми, среднего и верхнего триаса и берриаса, формировавшихся на континентальном шельфе, а также фрагментами материала океанического происхождения: карбонатными шапками палеогайотов позднего девона-юры, карбон-

юрскими пелагическими ленточными кремнями (Геодинамика, магматизм ..., 2006). Матрикс олистостромовых толщ на 50% сложен несортированным кварц-полевошпатовым материалом континентального происхождения, указывая, что в составе материка, питавшего раннемеловой бассейн, доминировали граниты и гранито-гнейсы.

По данным геохимической съемки, любезно предоставленным А.И. Бураго, осадочные породные комплексы аккреционной призмы (Таухинского террейна) аномально обогащены, в сравнении с кларком, свинцом (1,7)*, бором (2,44), серебром (4,38) и висмутом (1,65). Эти данные согласуются с геологическими наблюдениями. В матриксе олистостромового комплекса присутствуют горизонты сульфидных руд гидротермально-осадочного происхождения (Раткин, 1995). Для олистостромовых толщ весьма характерны олистоплаки известково-доломитовых пород с признаками их формирования в среде, обогащенной рудными элементами, в лагунах на вершинах подводных вулканических гор – гайотов (Геодинамика, магматизм ..., 2006).

В пределах Таухинской зоны проявились, по меньшей мере, три этапа рудообразования, синхронные проявлениям вулканизма.

С завершающими этапами формирования сеноман-сантонской толщи туфов и игнимбригов (приморский этап) связывается крупнейшее скарновое боросиликатное месторождение и зоны прожилково-вкрапленных касситерит-пирит-галенит-сфалеритовых руд (см. главу 2).

В маастрихт-датское время, синхронно дальнегорскому этапу вулканизма, образуются многочисленные свинцово-цинковые месторождения. В поднятиях геоантиклинального типа среди терригенно-карбонатных пород фундамента в условиях проявления аэрального вулканизма формируются скарновые полиметаллические месторождения, а на участках, где вулканизм проявлялся в водной среде (кальдерные озера) – жильные и гнездово-вкрапленные полиметаллические (иногда с оловом) руды, пространственно ассоциированные с кислыми вулканитами дайковых и жерловых фаций (Раткин и др., 1990). Период формирования свинцово-цинковых месторождений оценивается, по результатам геохронологических K-Ar и Ar-Ar исследований, интервалом 69-57 млн. лет (Раткин, 1995).

С палеоцен-эоценовым этапом проявления внутриплитного магматизма связано облагораживание свинцово-цинковых руд в процессе наложения на них серебро-сульфосольной минерализации. С внутриплитным магматизмом связывается также формирование мелких оловорудных и золото-серебряных месторождений (Иванов, Лейер, 1998).

Лужкинская металлогеническая зона непосредственно примыкает к Таухинской с запада. В структуре вулcano-плутонического пояса она соответствует его тыловой зоне. Основанием зоны служат породные комплексы раннемеловой аккреционной призмы и раннемелового турбидитового бассейна, сложенного преимущественно толщами аркозовых песчаников и алевролитов в пределах Журавлевского террейна. По данным А.И. Бураго, турбидиты аномально обогащены относительно кларка оловом (3,45), висмутом (2,83), бором (2,33), серебром (2,13), вольфрамом (1,94), мышьяком (3,32) и барием (1,56).

* цифры в скобках – кларк концентрации.

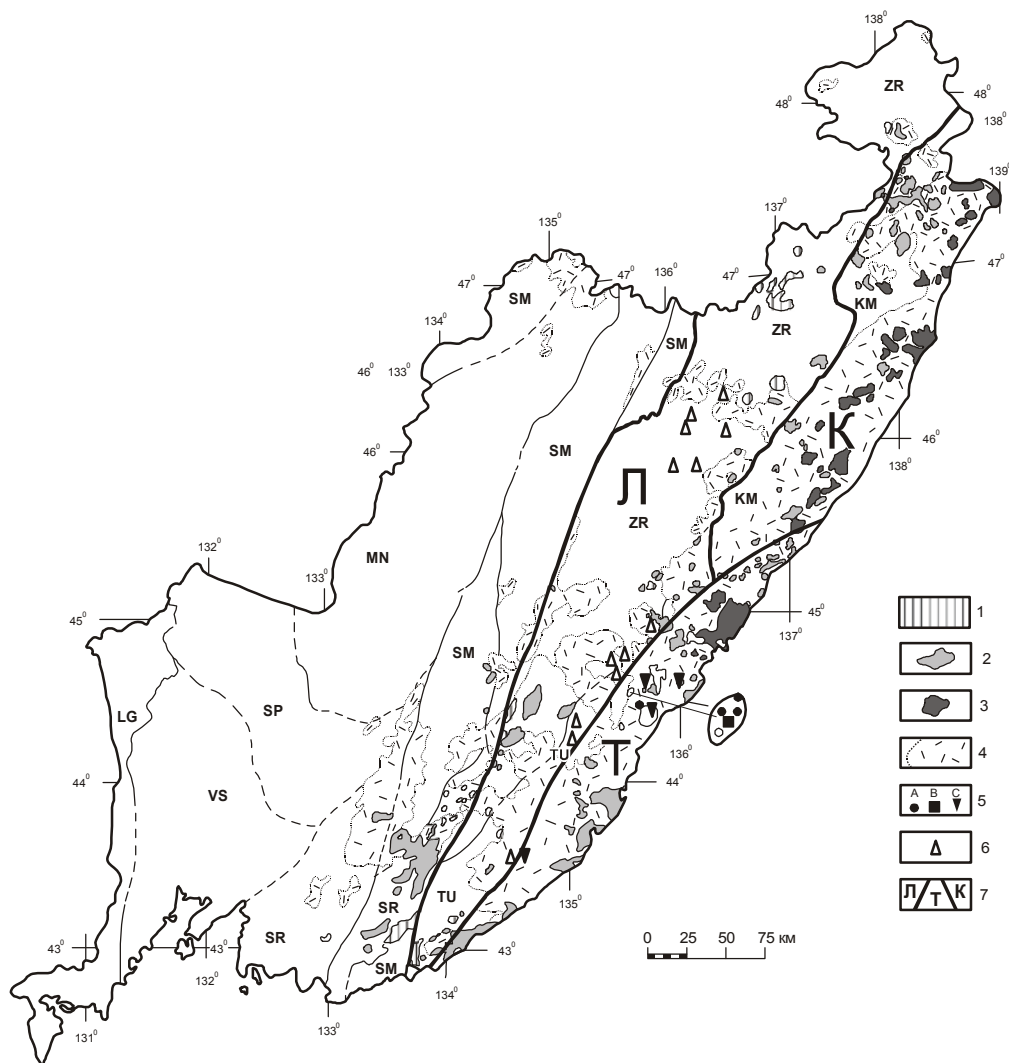


Рис. 1. Поздний мел-палеогеновые магматические комплексы Восточно-Сихотэ-Алинского надсубдукционного вулканно-плутонического пояса и положение месторождений (Раткин и др., 1997)

1 – гранитоиды ильменитовой серии; 2 – гранитоиды магнетит-ильменитовой серии; 3 – гранитоиды магнетитовой серии; 4 – поздний мел-палеогеновые вулканические комплексы; 5* – месторождения: А – скарново-полиметаллические, В – скарновое боросиликатное, С – жильные полиметаллические; 6* – жильные олово-полиметаллические месторождения; 7 – границы металлогенических зон (Т – Таухинская, Л – Лужкинская, К – Кемская).

Примечание. (1). 5* – залитые значки – значения $\delta^{34}\text{S}$ галенита руд от 0 до +5.0‰; незалитые значки – значения $\delta^{34}\text{S}$ галенита руд от 0 до -5.0‰.

(2). Геологическая основа – карта террейнов территории Приморского края (Ханчук и др., 1995). MN – Матвеевско-нахимовский; SP – Спасский; VS – Вознесенский; SR – Сергеевский; SM – Самаркинский; ZR – Журавлевский; TU – Таухинский; KM – Кемский

Fig. 1. Late Cretaceous-Paleogene suprasubduction-type magmatic complexes of the East Sikhote-Alin volcanic-plutonic belt and location of mineral deposits (Ratkin *et al.*, 1997)

1 – ilmenite-series granitoids; 2 – ilmenite/magnetite-series granitoids; 3 – magnetite-series granitoids; 4 – Late Cretaceous-Paleogene suprasubduction volcanic complexes; 5* – ore deposits: A – base-metal skarn, B – Dalnegorsky borosilicate skarn deposit, C – polymetallic vein deposits; 6* – tin- polymetallic vein deposits; 7 – boundaries of metallogenic zones (Т – Taukha, Л – Luzhki, К – Kema)

Note. (1). * – solid signs – $\delta^{34}\text{S}$ values of galena from productive assemblages ranged from 0 до to +5.0‰; open signs – $\delta^{34}\text{S}$ values of galena ranged from 0 до to –5.0‰;

(2). Geological basis in the figure – the map of terranes of Primorye (Khanchuk *et al.*, 1995). Terranes: MN – Matveevka-Nakhimovka; SP – Spassk; VS – Voznesenka; SR – Sergeevka; SM – Samarka; ZR – Zhuravlevka; TU – Taukha; KM – Kema

В металлогеническом отношении Лужкинская металлогеническая зона обычно расценивается как оловоносная. Но, принимая во внимание обилие сульфидов свинца и цинка в ее рудопроявлениях, зону следует определять скорее как олово-полиметаллическую. В формировании зоны проявилось два значительных этапа рудообразования. Для раннего этапа характерно доминирование касситерит-сульфидных жильных руд, где основная масса олова отлагается в виде касситерита и/или его сернистых соединений одновременно с сульфидами железа, меди, свинца и цинка, сульфосолями свинца, сурьмы. Широко проявлены зоны турмалинизации. Возраст оруденения оценивается, по данным К-Аг датирования околорудных измененных пород на Зимнем месторождении, близким 75 млн. лет (Nokleberg *et al.*, 2005). То есть формирование руд синхронизируется с завершающими этапами формирования толщи туфов и игнимбригов приморской свиты и соответствует возрасту скарновых боросиликатных и жильных олово-полиметаллических (сопровождаемых турмалинитами) руд Таухинской металлогенической зоны.

В соседней Лужкинской зоне синхронно образованию маастрихт-датских полиметаллических месторождений Таухинской зоны формируются многочисленные промышленно значимые касситерит-силикатно-сульфидные месторождения. Значительная их часть, представленная жилами и зонами прожилков-вкрапленных руд, тесно пространственно и во времени ассоциирована с жерловыми и дайковыми породами кислого состава маастрихт-датского возраста. По данным К-Аг датирования рудоносных жерловых образований и «внутрирудных» даек калиевых риолитов (Некрасов, Попов, 1990) возраст месторождений оценивается интервалом 60-65 млн. лет, соответствующим образованию скарновых полиметаллических месторождений Таухинской зоны (Геодинамика, магматизм ..., 2006).

Лужкинская и Таухинская металлогенические зоны близки не только в возрастном и геохимическом плане, но и весьма сходны изотопно- геохимически. Наиболее ярко это проявлено в однотипности изотопного состава свинца.

По значениям изотопных отношений свинец оловорудных месторождений Лужкинской зоны и свинцово-цинковых месторождений Таухинской зоны аналогичны (Раткин и др., 1997) и соответствуют рассеянным свинцам кайнозойских вулканических пород Камчатки. По своей природе свинец и тех и других месторождений может интерпретироваться как смесь свинцов из субдуцирующихся океанических базальтов и терригенных пород верхней коры. Значительное участие корового свинца находит свое выражение в аномальных значениях модельного возраста свинца (модель Стейси-Крамера) – 420-730 млн. лет.

Изотопно-геохимическое изучение серы сульфидов (Томсон и др., 1984; Раткин и др., 1997) показало, что $\delta^{34}\text{S}$ галенита оловорудных месторождений Лужкинской зоны имеет отрицательные значения при преобладающих значениях минус $2,0 \pm 1,0$ ‰. А для галенита полиметаллических и борных руд из месторождений Таухинской зоны типичны значения около плюс $0,5 \pm 0,5$ ‰.

Принимая во внимание данные изучения изотопно-равновесных систем (Rye, Ohmoto, 1974), можно утверждать, что региональная серо-изотопная геохимическая зональность пояса имеет ту же природу. Изотопная облегченность серы сульфидов оловорудных месторождений отражает их генетическое родство с более глубинными и восстановленными магмами тыловой зоны субдукционного пояса. А большая окисленность магм главной вулканической зоны нашла свое отражение в утяжелении изотопного состава серы руд и доминировании здесь Pb-Zn сульфидных месторождений. Приведенные геологические, петрохимические и петрофизические характеристики показывают, что по геологическому положению и характеру магматической и металлогенической зональности Восточно-Сихотэ-Алинский пояс в поздний мел-датское время соответствовал окраинно-континентальным структурам андийского типа. Полиметаллические, борные и оловорудные месторождения, сформированные в это время, представляют единую общность и связаны с унифицированным ювенильным источником рудного вещества. Поперечная металлогеническая зональность пояса может связываться лишь с разными условиями генерации и эволюции рудоносных магматических комплексов главной и тыловой зон вулканического пояса в зоне субдукции.

При этом металлогеническая специализация характеризуемых зон в большей мере определяется глубиной и условиями генерации исходных магм, чем геохимической специализацией рудовмещающих осадочных толщ.

ГЛАВА 2

ГЕОЛОГИЯ И МЕТАЛЛОГЕНИЯ ДАЛЬНЕГОРСКОГО РУДНОГО РАЙОНА

Дальнегорский рудный район отвечает северной части Таухинской металлогенической зоны. Здесь располагаются все промышленно значимые свинцово-цинковые месторождения юга Дальнего Востока России.

Структура складчатых мезозойских комплексов Таухинской призмы, представляющих в Дальнегорском районе фундамент для субгоризонтально залегающей толщи поздний мел-датских вулканитов, детально изучена Ю.П.Юшмановым (1986), В.П.Парняковым (1989), В.В. Голозубовым и А.И. Ханчуком (1995). Ими выделяется: а) нижний берриас-валанжинский флиш, согласно перекрытый олистостромой (силинская толща); б) кремнисто-терригенная горбушинская толща, в кровле которой установлен маломощный (50 м) олистостромовый горизонт; в) верхний берриас-валанжинский флиш (рис. 2). Специфика пород фундамента Дальнегорского района, отвечающих части аккреционной призмы, проявляется главным образом в строении олистостромы силинской толщи. При мощности около 1,5 км она насыщена пластинами и крупными глыбами средне-верхнетриасовых рифогенных известняков. По своей природе известняки представляли собой в момент формирования вершины (“шапки”) подводных океанических гор. Часто известняки встречаются в олистостроме в виде обособленных глыб совместно с подстилающими их в момент формирования пористыми субщелочными высокотитанистыми базальтами (Ханчук и др., 1989). Размеры пластин известняков достигают 3-4 км по простиранию, при мощности до 500 м. Но чаще они представлены сближенными глыбами, но более мелкими. Они сопровождаются, как правило, шлейфом осадочных брекчий, где доминируют обломки известняков, постепенно уменьшающихся в размерах по мере удаления от питающей глыбы. Вблизи с глыбой брекчии часто на 80-90% сложены обломками известняков, а цементирующие их алевролиты и песчаники выполняют только интерстиции.

Перечисленные флишевые комплексы и олистострома смяты в складки СВ простирания с углами падения пород на крыльях от 30 до 80°. В центральной части Дальнегорского района олистостромовые отложения с пластинами и глыбами известняков обнажены в осевых частях двух синформ (рис. 2).

Важнейшими разломными структурами Дальнегорского района являются сдвиги северо-восточного и сопряженные с ними сбросы северо-западного простираний. Основные сдвиговые перемещения произошли до формирования вулканогенного чехла, в альбское время, когда по ним вдоль края континента были транслированы фрагменты активных окраин (террейнов), слагающих в современной структуре Сихотэ-Алинь-Северо-Сахалинский орогенный пояс (Геодинамика, магматизм ..., 2006). В условиях косо́й субдукции, в сеномандатское время, перемещение по сдвигам было минимальным, но именно опережающие их разломы северо-западной ориентировки проявились как магмоподво-

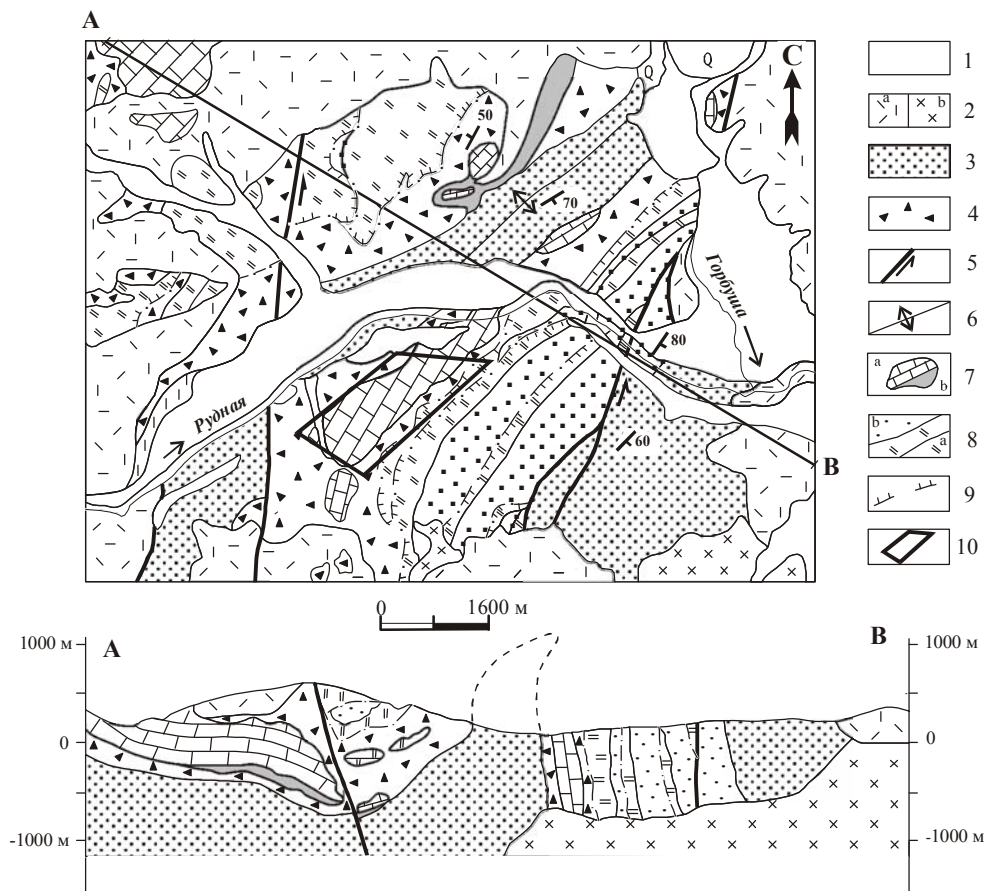


Рис. 2. Схематическая геологическая карта центральной части Дальнегорского рудного района (составлена В.В. Голозубовым по материалам Ю.П. Юшманова, 1986, 2003)

1 – четвертичный аллювий; **2** – поздне меловые вулканиты (а), гранодиориты (b); **3** – нормально слоистые песчаники, алевролиты, флиш; **4** – микститы; **5** – левые сдвиги; **6** – ось антиформы; **7, 8** – аллохтонные включения; **7** – известняки (а) и базальты (b) – фрагменты средне-поздне-триасовых гайотов; **8** – ленточные кремни (а), кремнисто-глинистые породы триаса и юры, согласно перекрытые нижнемеловыми турбидитами (b); **9** – подошвы кремнисто-терригенных аллохтонов; **10** – площадь Партизанского месторождения

Fig. 2. Schematic geologic map of the central part of the Dalnegorsky ore district (modified by V.V. Golozubov after Yu.P. Yushmanov, 1986, 2003)

1 – Quaternary alluvium; **2** – Late Cretaceous (a) volcanic rocks and (b) granodiorite; **3** – normally-bedded sandstone, siltstone, flysch sediments; **4** – mixtite; **5** – left-lateral strike-slip faults; **6** - axis of antiform; **7, 8** – allochthonous blocks, **7** – limestone (a) and basalts (b) as fragments of Middle- Late Triassic guyots; **8a** – banded cherts and **8b** – Triassic-to-Jurassic cherty-clayey rocks conformably overlain by Lower Cretaceous turbidites (b); **9** – a base of cherty-terrigenous allochthons; **10** – Partizansky deposit

дящие в виде сбросо-раздвигов, ограничивающих вулканогенные грабены. Подавляющее большинство даек Дальнегорского района, как и жильные рудные тела, имеет северо-западную ориентировку.

В основании разреза надсубдукционных вулканитов, перекрывающих складчатые мезозойские комплексы, залегают эпиконтинентальные сеноман-туронские конгломераты, гравелиты, алевролиты и пепловые туфы кислого состава. Формирование грубообломочных и вулканогенных пород происходило в водной среде, о чем свидетельствуют находки пресноводных ракообразных.

Выше залегает толща вулканитов приморского вулcano-плутонического комплекса турон-сантонского возраста. В ее составе доминируют игнимбриты риолитов, лавы и спекшиеся туфы риолитов и риодацитов. Игнимбриты часто занимают возвышенные части палеовулканического рельефа и имеют на этих участках минимальные мощности. При переходе к понижениям в палеорельефе, которые отвечают, по нашим построениям, крупным пресноводным бассейнам (озерам), обеленные и краснокаменно измененные игнимбриты и спекшиеся туфы сменяются горизонтами вулканомиктовых пород с отчетливой градационной слоистостью и признаками окатанности слагающих их обломков. Здесь же в виде маломощных прослоев присутствуют светло-серые пелитовидные известняки.

Формирование игнимбритов происходило в условиях трещинных катастрофических извержений. Жерловые аппараты выражены в виде некков и плитообразных дайковых тел риолитов северо-западной ориентировки. Жерловые породы часто заключают глыбы отторгнутых от фундамента осадочных мезозойских пород, демонстрируя высокую эксплозивность вулканических процессов.

Вулканиты приморского комплекса Дальнегорского района отличаются от одновозрастных вулканитов за пределами района. Для них обычна повышенная кремнекислотность и железистость (за счет понижения содержаний окиси магния), а также повышенная калиевость (Вулканические пояса ..., 1984).

С эффузивами приморского комплекса тесно ассоциированы тела гранитов, гранит-порфиров, принадлежащих магнетитовой серии. Для них, также как для эффузивов, характерна большая кремнекислотность и железистость (Баскина, 1982).

По данным В.А.Михайлова (1989), вулканические породы приморского комплекса в пределах Дальнегорского района относительно обогащены рудными компонентами. Отмечены высокие содержания свинца (22-71 г/т), цинка (50-208 г/т), молибдена (2-7 г/т). Содержания меди близки кларковым (7-43 г/т), понижены или близки кларковым содержания элементов группы железа.

Вулканический разрез Дальнегорского района надстраивается маастрихт-датскими вулканитами дальнегорского комплекса. В отличие от приморских, эти вулканиты формируют вулканы центрального типа и выполняют локальные вулcano-тектонические депрессии. Доминируют лавы и туфы андезитового состава. На локальных участках установлено преобладание лав и туфов дацитов, реже риолитов. Для вулканических сооружений дальнегорского этапа характерны крупные озерные бассейны, часто охватывавшие в полном объеме вулcano-тектонические депрессии. По химизму породы комплекса образуют гомодромную известково-щелочную серию с натровым уклоном ($K_2O/Na_2O - 0,4-0,7$), относятся к щелочноземельному ($Na_2O + K_2O/Al_2O_3 - 0,25-0,39$), высокоглино-

земистому (Al_2O_3 – 16-19%) типу (Михайлов, 1989). Как важнейшую особенность пород среднего и умеренно кислого состава Дальнегорского района, В.А.Баскина (1982) отмечает их расщепление на высоко- и низкокалиевые и, как следствие, значительные вариации в отношениях щелочей.

Андезиты и дациты дальнегорского комплекса обогащены относительно кларка свинцом (29-37 г/т) и цинком (82-177 г/т).

Ассоциированные с маастрихт-датскими вулканитами плутонические породы формируют крупнейшие интрузии Дальнегорского района. По составу они относятся к сложнодифференцированным и соответствуют гранитоидам повышенной основности габбро-гранитной серии. По характеру аксессуарных минералов и магнитным свойствам они аналогичны комагматичным им эффузивам и принадлежат магнетитовой серии. Для них типичны резкие колебания щелочности (4-9%), калиевости (K_2O/Na_2O – 0,6-2,0), аспаитности (0,3-0,6) (Михайлов, 1989).

Для интрузий дальнегорского комплекса, как и для вулканических пород, обычны повышенные содержания свинца (11-298 г/т), цинка (64-486 г/т) и серебра (0,1-1,0 г/т). Концентрации рудных компонентов максимальны в интрузивных породах наиболее поздних (гранитных) фаз комплекса. При этом проявлена отчетливая корреляция содержаний свинца, цинка, серебра и меди (Михайлов, 1989).

Возраст интрузий Дальнегорского комплекса по К-Аг определениям варьирует от 69 до 55 млн. лет, включая наиболее ранние интрузии габброидов. Завершается формирование комплекса, вслед за внедрением гранитов, образованием даек базальтов, андезито-базальтов. Возраст последних соответствует интервалу 55-60 млн. лет.

Наиболее молодым вулcano-плутоническим комплексом Дальнегорского района является богопольский. Его возраст охарактеризован как датский (Гребенников, 2003). Богопольские вулканиты не получили широкого развития на территории района и встречаются преимущественно в локальных структурах его обрамления. В целом для комплекса характерен ультракислый состав, преобладание спекшихся туфов и игнимбритов. Экструзивные тела и жерловины часто бывают сложены флюидалными риолитами.

Породы богопольского комплекса характеризуются высокими содержаниями кремнекислоты, щелочей (с преобладанием калия над натрием), повышенной глиноземистостью. Для них, как и для нижележащих вулканитов, обычна обогащенность свинцом (10-57 г/т), цинком (24-120 г/т) и оловом (2-8 г/т). Но для интрузий в составе аксессуариев характерен ильменит. По магнитным свойствам магматиты богопольского комплекса соответствуют также ильменитовой серии.

Кроме описанных вулcano-плутонических, в Дальнегорском районе проявлены самостоятельные дайковые комплексы. И.Н.Говоровым (1977) выделен сихалинский комплекс малых интрузий щелочно-калиевой серии. Штоки и дайковые тела этого комплекса присутствуют в центральной части Дальнегорского района. Они наблюдались на Садовом, Верхнем, Первом Советском полиметаллических и Дальнегорском боросиликатном месторождениях, где выступают как дорудные по отношению к полиметаллическому оруденению. В силу этого они интенсивно гидротермально изменены. По специфике петрохимиче-

ского состава указанные магматические образования отвечают субщелочным базальтам (Раткин, 1995). Этот комплекс даек непосредственно вплетается в процесс формирования боросиликатных руд Дальнегорского месторождения (Носенко и др., 1990). Возраст даек оценивается периодом 70-75 млн. лет. Они рассматриваются как образования финального этапа формирования толщи приморских вулканитов.

В районе широко распространены и более молодые дайки базальтового состава. Они рассекают вулканические толщи приморского и дальнегорского комплексов и все известные в районе полиметаллические рудные тела. Возраст даек оценивается, по данным многочисленных определений, периодом 55-66 млн. лет.

Главным позднемеловым структурным элементом Дальнегорского района является, по данным Е.Н.Корсунова (1991), палеовулканическая купольная структура в его центральной части. По периферии вулcano-купольной структуры располагаются локальные вулcano-тектонические депрессии, где ведущую роль играют стратовулканы с преобладанием вулканических маастрихт-датских пород андези-базальтового состава. Именно эти структуры контролируют размещение всех полиметаллических месторождений Дальнегорского района.

Оруденение Дальнегорского района весьма разнообразно и тесно связано с этапами развития Восточно-Сихоте-Алинского вулcano-плутонического пояса. Кроме проявлений раннемеловых доаккреционных колчеданных руд, не представляющих практического интереса, здесь локализируются месторождения прожилково-вкрапленных олово-полиметаллических руд и скарновые борные месторождения раннего (приморского) этапа, скарновые и жильные свинцово-цинковые месторождения второго (дальнегорского) этапа и, наконец, рудопроявления жильных серебряных (золото-серебряных) руд третьего (богопольского ?) этапа.

С ранним турон-кампанским (приморским) этапом развития пояса связано формирование прожилково-вкрапленных олово-полиметаллических руд и бороносных скарнов.

Олово-полиметаллические руды этого этапа локализируются среди турон-кампанских туфогенных пород (приморская свита) в крупных кальдерах (депрессиях), где вулканические процессы проявились в условиях пресноводных локальных бассейнов. На детально изученном Заявочном месторождении (Раткин и др., 1990) масштабно проявлены зоны прожилково-вкрапленных касситерит-пирит-галенит-сфалеритовых руд в турмалинизированных и окварцованных туфах кислого состава, содержащих гнезда твердых битумов. Стратиграфически выше оруденелых туфов, среди вулканомиктовых песчаников, присутствуют линзовидные прослои слоистых серноколчеданных руд и горизонты с обломками руд и турмалинитов. По минеральному составу рудокласты аналогичны нижележащим прожилково-вкрапленным рудам.

Условия локализации руд указывают, что процессы рудообразования протекали синхронно вулканизму. Месторождение было сформировано около 70-75 млн. лет назад (близко к завершению приморского этапа вулканизма) в придонной части крупного кальдерного озера.

Судя по обилию турмалина и твердых битумов в составе гидротермально измененных пород, рудоносные вулканогенные растворы были насыщены бором

и углеводородами. Можно предполагать, что именно высокая газонасыщенность привела к преобладанию извержений катастрофического типа в ходе приморского этапа вулканизма.

В отличие от олово-полиметаллических, Дальнегорское боросиликатные скарновое месторождение приурочено к купольной палеовулканической структуре в центре рудного района, где толща приморских вулканитов, сложенная исключительно игнимбритами, имеет минимальную мощность (не более 100 метров).

Боросиликатные скарновые руды представлены гигантской зоной метасоматического замещения тела триасовых известняков, в пределах которой пространственно совместились гидротермалиты двух этапов.

На раннем турон-кампанском этапе была сформирована зона гранат (гроссулар)-волластонитовых скарнов, заместивших на глубине более 1 км от современной поверхности часть крутопадающего олистолита триасовых известняков. Выше зоны скарнирования вплоть до уровня современной поверхности в том же теле известняков формировались протяженные карстовые полости гидротермального происхождения (Носенко и др., 1990; Раткин и др., 1992; Раткин и др., 1993). Размер полостей достигал 30-50 метров в поперечнике при протяженности по вертикали 200-250 метров. В процессе разгрузки коллоидных растворов, заполнявших полости, на их стенках формировались полусферические тонкополосчатые геденбергит-волластонитовые минеральные почки. Вслед за этим полости выполнялись крупнокристаллическим данбуритом. Это были друзовидные агрегаты превосходно ограненных кристаллов размером от 1-2 до 20-25 см в поперечнике.

Как финал эндогенной активности первого этапа, в сохранившиеся полости инъецировал расплав субщелочных базальтов, облекающих друзы данбурита. Субщелочные базальты в форме даек субмеридиональной ориентировки рассекают толщу приморских вулканитов, но отсутствуют в разрезах маастрихт-датских вулканитов дальнегорской свиты. В силу этого они связываются с завершающим этапом формирования приморской толщи вулканитов, а их возраст оценивается интервалом 70-75 млн. лет.

Ранние гидротермальные образования и пространственно ассоциированные с ними субщелочные базальты были гидротермально преобразованы (скарнированы). При этом данбурит подвергся полному замещению силикатами, кварцем и кальцитом. Типичны зональные псевдоморфозы сложенные от периферии к центру кристаллов ортоклазом, геденбергитом, датолитом и кварцем. Менее типичны аксинит-датолит-кальцитовые псевдоморфозы. Базальты также испытали гидротермальную переработку с характерным интенсивным привнесением калия. Микролиты плагиоклаза замещены ортоклазом, а лейсты плагиоклаза – геденбергитом и ортоклазом.

Ремобилизованный в процессе замещения данбурита бор мигрировал к палеоповерхности, участвуя в кристаллизации датолита в ассоциации с поздними гранат (андрадит) – ильваит-геденбергитовыми скарнами. Кроме датолита, в скарнах присутствуют скопления сульфидных руд – преимущественно сфалерита с мелкими включениями галенита, обогащенного висмутом и серебром.

Поздние скарны Дальнегорского борного месторождения в силу их абсолютной однотипности (по составу силикатов и ассоциированных сульфидов) – суть полиметаллические скарны Партизанского месторождения (Раткин, 1995), на фланге которого собственно и располагается гигантская скарновая залежь с боросиликатами.

Поздние скарны были сформированы, по данным Аг-Аг изучения ортоклаза, в палеоцене и имеют возраст $57,22 \pm 0,24$ млн. лет (Лейер, Раткин, 1997). Это вполне согласуется с геологическими наблюдениями. Поздние скарны пересекаются северо-западными дайками базальтовых порфириров, возраст которых, по данным К-Аг определений, выполненных в лаборатории «ЗапСибГеология», близок 55 млн. лет (Раткин, 1995).

Анализ изотопного состава боросиликатов Дальнегорского месторождения, выполненный в США в лаборатории West Coast Analytical Service с использованием стандарта Nist SRM (951), показал, что активный привнос бора осуществлялся на раннем этапе при поступлении в зону скарнирования гидротерм магматического происхождения ($\delta^{11}\text{B}_{\text{раствора}}$ – около минус 4,0 ‰). Привнос бора на втором этапе был ограничен. За пределами скоплений ранних боросиликатов кристаллизация аксинита в ассоциации с гранатом (андрадит) – геденбергитовыми скарнами осуществлялась за счет заимствования бора из вмещающих осадочных пород (Раткин, Ватсон, 1993). Судя по полученным значениям $\delta^{18}\text{O}$ (для граната – +3,0 ‰, для кальцита – ~ 0,0 ‰) и по анализам изотопов углерода кальцита ($\delta^{13}\text{C} = \sim -7,0$ ‰), растворы были насыщены ювенильной CO_2 , но при этом были на 30-40 % разбавлены водой метеорного происхождения.

Со вторым маастрихт-датским (дальнегорским) этапом вулканизма связано возникновение собственно полиметаллических месторождений, включая скарновые и жильные объекты.

Скарновые свинцово-цинковые месторождения представляют основной промышленный интерес. В центральной части Дальнегорского района известны пять таких месторождений: Первое Советское, Верхнее, Партизанское, Николаевское и Садовое, расположенные в бассейне среднего течения реки Рудная. Все они локализируются в краевых частях палеовулканических депрессий кальдерного типа на участках, где ограничивающие такие депрессии разломы пересекают олистостромовые толщи, насыщенные олистолитами известняков (рис. 3). Большая часть скарновых тел приурочена к контактам триасовых известняков (олистолитов) с вмещающими их песчаниками и алевролитами. Ориентировка контактов определяет пологое или крутое залегание рудных тел, а в сочетании с трещинными структурами определяет также детали их морфологии. Отчетливо проявлена приуроченность скарновых рудных тел к пересечению контактов известняков разломами северо-западного простирания. Но, кроме этого, многочисленны рудные тела на контактах известняков с перекрывающими складчатый фундамент вулканитами приморского и дальнегорского комплексов, а также на контакте известняков с секущими кампанскими дайками субщелочных базальтов и маастрихт-датскими субвулканическими телами кислого состава (рис. 4).

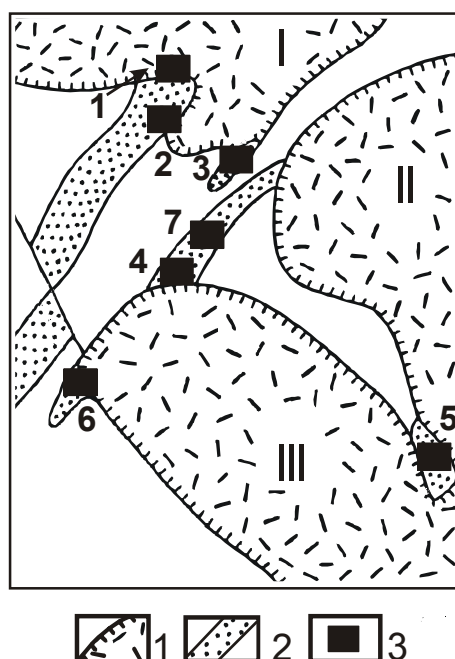


Рис. 3. Схема структурно-литологической приуроченности скарновых месторождений Дальнегорского района

1 – поздний мел-палеогеновые вулcano-тектонические депрессии кальдерного типа: I – Николаевская, II – Триключевская, III – Солонцовая; – раннемеловые олистостромовые толщи с глыбами и пластинами триасовых известняков, 3 - скарновые месторождения: полиметаллические (1 – Николаевское, 2 – Верхнее, 3 – Первое Советское, 4 – Партизанское, 5 – Садовое, 6 – Светлый отвод) и боросиликатное (7 – Дальнегорское)

Fig. 3. Scheme showing structural-lithological control of ore deposition in the Dalnegorsk ore district

1 – Late Cretaceous-Paleogene caldera type volcano-tectonic depressions: I – Nikolaevsky, II – Trikllyuchevsky, III – Solontsovy. 2 – Early Cretaceous olistostrome with blocks and slices of Triassic limestones. 3 – skarn deposits: polymetallic (1 – Nikolaevsky, 2 – Verkhny, 3 – Pervy Sovetsky, 4 – Partizansky, 5 – Sadovy, 6 – Svetly Otvod) and borosilicate (7 – Dalnegorsky)

Часть скарновых залежей расположена в основании разреза вулканической толщи, где приурочена к глыбам известняков – отторженцев мезозойского складчатого фундамента, перемешенных при обрушениях бортов палеокальдеры.

Указанные типовые условия локализации скарновых рудных тел наиболее ярко проявлены на Николаевском месторождении. Палеореконструкция вулканической структуры этого месторождения приведена на рисунке 5.

При достаточном разнообразии процессов рудообразования на каждом из скарново-полиметаллических месторождений района проявляется принципиально однотипная последовательность их формирования. Гидротермальный процесс, стартовавший при температуре около 500°C приводил к замещению

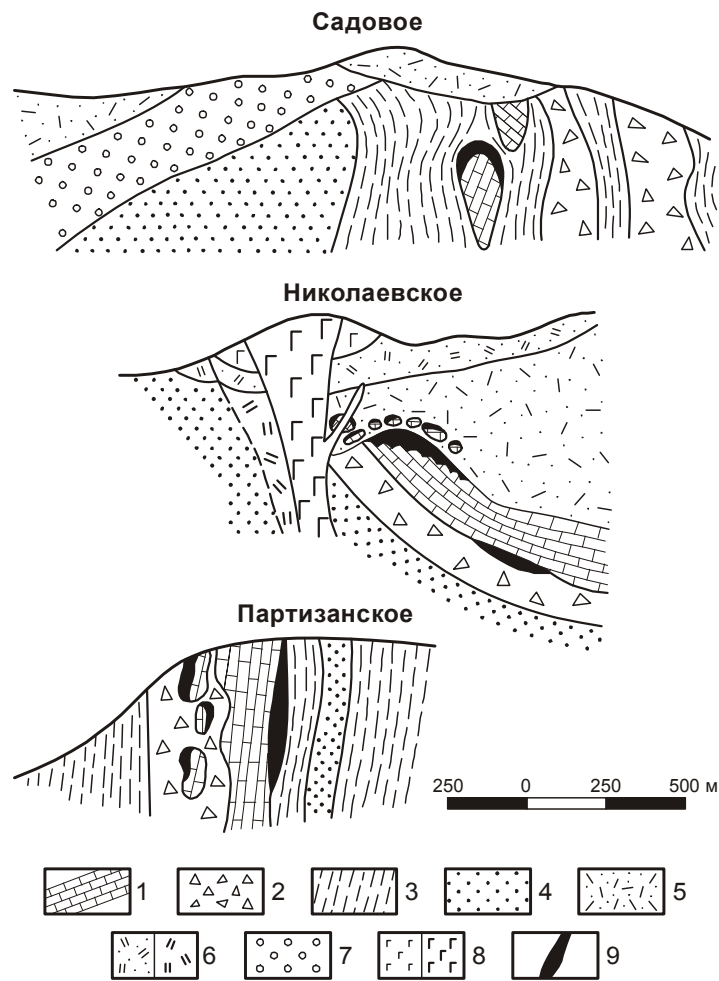


Рис. 4. Типовые примеры структурной приуроченности скарново-полиметаллических рудных тел на месторождениях Дальнегорского района

1 – триасовые известняки; 2 – олистостромовые брекчии с глыбами и мелкими обломками известняков; 3 – раннемеловые алевриты; 4 – раннемеловые песчаники; 5 – спекшиеся туфы и игнимбриты; 6 – туфы и субвулканические тела андезито-дацитов; 7 – конгломераты; 8 – базальты и интрузии габбро; 9 – скарново-полиметаллические рудные тела

Fig. 4. Scheme showing structural control of the skarn-ore bodies in the base-metal skarn deposits of the Dalnegorsk ore district

1 – Triassic limestone; 2 – olistostrome breccia with blocks of limestones; 3 – Early Cretaceous siltstone; 4 – Early Cretaceous sandstone; 5 – welded tuff and ignimbrite; 6 – tuff and subvolcanic andesite-dacite; 7 – conglomerate; 8 – basalt and gabbro; 9 – lead-zinc skarn bodies

известняков типовой ассоциацией силикатов – геденбергит, гранат (андрадит), аксинит, ранний ильваит. Кристаллизация силикатов сменялась без сколько-нибудь заметного перерыва отложением арсенопирита и далее – сульфидов, среди которых резко доминировали галенит и сфалерит. Завершался скарново-рудный процесс отложением пирит (пирротин)-марказит-халькопиритовой ассоциации, в состав которой входят также сфалерит, магнетит и гематит.

Скарны ильваит-гранат-геденбергитового состава образовались при замещении известняков. Изменения контактирующих с ними алюмосиликатных пород проявились в виде маломощных зон аксинитовых скарнов, переходящих в зоны окварцованных, эпидотизированных и калишпатизированных пород.

Проявление скарновых процессов имело закономерную пространственную привязку по отношению к палеоповерхности. По мере приближения к палеоповерхности ильваит-гранат-геденбергитовые скарны фациально сменялись существенно манган-геденбергитовыми скарнами и далее – кварц-кальцитовыми агрегатами.

При удалении от поверхности на глубину зона ильваит-гранат-геденбергитовых скарнов быстро выклинивается. Известняки здесь практически не преобразованы, а алюмосиликатные породы интенсивно грейзенизированы. Здесь отчетливо проявлены геохимические аномалии олова.

На всех месторождениях установлена однотипная минералого-геохимическая вертикальная зональность продуктивных ассоциаций. На глубине доминируют галенит-сфалеритовые руды с высокими содержаниями висмута и серебра в галените, а в средней и верхней части рудных тел присутствуют галенит-сфалеритовые руды, приобретающие близ палеоповерхности характерную сурьмяно-серебряную специализацию. При этом Pb/Zn изменяется от корневых частей тел к поверхности от 0,1 до 1,0.

Минералого-геохимическая зональность скарново-полиметаллических рудных тел отражает закономерные изменения физико-химических условий минералообразования в пространстве и во времени и в деталях описана в последующих главах.

На всех скарново-полиметаллических месторождениях присутствуют пострудные дайки слабо переработанных субщелочных базальтов, возраст которых, по нашим и литературным данным, оценивается интервалом 55-66 млн. лет. При этом оруденение наложено на андезитовые порфириды дальнегорской свиты, возраст которых, по данным Е.Н. Корсунова (1991), оценивается узким интервалом 66-68 млн. лет. Геологические наблюдения и данные датирования магматических пород в сочетании с прямыми определениями возраста скарнов по ортоклазу (57 млн. лет) указывают на сближенность процессов рудообразования и внедрения даек. Представляется, что эти дайки так же, как и в случае с более ранним борным оруденением, непосредственно завершают рудно-магматический цикл.

Формирование скарново-полиметаллических месторождений, таким образом, непосредственно вплетается в историю маастрихт-датских вулканических процессов. Генерацию рудообразующих растворов следует связывать с деятельностью промежуточных магматических очагов.

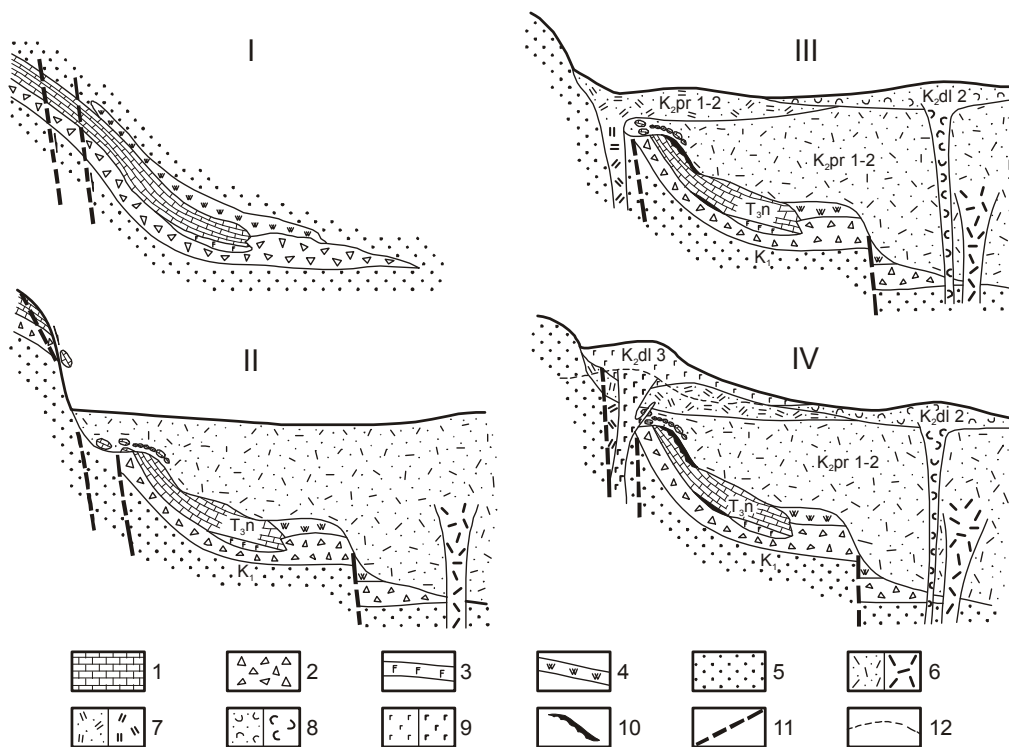


Рис. 5. Палеовулканическая реконструкция структуры Николаевского месторождения

1-5 – породы среднекрейового олистостромого комплекса: 1 – известняки (фрагменты шапок гайотов), 2 – олистостромовые брекчии, 3 – базальты вершины гайота, 4 – кремни, 5 – песчаники; 6-9 – вулканы поздний мел-палеогенового возраста: 6 – спекшиеся туфы, игнимбриды и субвулканические тела риолитового состава приморской свиты (турон-сантон), 7 – туфы дацитов и субвулканические тела верхней части приморской свиты (сантон), 8 – туфы андезитов-дацитов и субвулканические тела средней части дальнегорской свиты (маастрихт-дат), 9 – базальты верхней части дальнегорской свиты и субвулканические тела габбро (дат), пересекающие тела скарновых руд; 10 – скарновые полиметаллические рудные тела, 11 – разломы борта вулканической кальдеры, 12 – линия современной поверхности

Fig. 5. Paleovolcanic reconstruction of structure of the Nikolaevsky skarn deposit

1-5 – rocks of middle Cretaceous olistostrome complex: 1 – limestone (fragments of guyot cap), 2 – olistostrome breccia, 3 – basalts of the guyot top, 4 – chert, 5 – sandstone; 6-9 – Late Cretaceous-Paleogene volcanic rocks: 6 – welded tuff, ignimbrite and rhyolitic subvolcanic bodies (Primorsky Complex, Santonian), 7 – dacitic tuff and subvolcanic bodies of the upper portion of the Primorsky Complex (Santonian), 8 – andesidacitic tuff and subvolcanic bodies of the middle portion of the Dalnegorsky Complex (Maastrichtian – Danian), 9 – basalts of the upper portion of the Dalnegorsky Complex and subvolcanic bodies of gabbro (Danian) that cut skarn orebodies; 10 – lead-zinc skarn bodies; 11 – caldera edge faults; 12 – a line of present surface

Глубина формирования месторождений, судя по реконструкциям, не превышала 1 км. Это находит яркое отражение в изотопном составе минералов руд. Расчеты показывают (Раткин, 1995), что растворы были уже на скарно-вой стадии на 40-50% разбавлены метеорной водой, а на продуктивной стадии, на ее долю приходилось не менее 75% раствора. По данным изучения изотопного состава серы и свинца минералов полиметаллических руд, собственно рудные компоненты растворов имели ювенильную природу: сера сульфидов отвечает метеоритному составу, а свинец, по изотопному составу, соответствует свинцу колчеданно-полиметаллических месторождений Японии (тип куроко).

По условиям локализации и особенностям формирования скарновые месторождения должны рассматриваться, таким образом, в ряду типичных вулканогенных образований, как «субаэральный» аналог колчеданно-полиметаллических месторождений типа куроко.

Жильные полиметаллические месторождения с зонами прожилково-вкрапленных руд. На участках, где вулканические комплексы маастрихт-датского возраста проявлялись в водной среде – в кальдерных озерах вулканов центрального типа, уровень локализации руд, одновозрастных описанным выше скарнам, продвинул собственно в толщу вулканитов. Типичным примером месторождений такого типа является Красногорское (рис. 6). Здесь присутствуют гнездово-вкрапленные руды, ассоциированные с маастрихт-датским жерловым аппаратом, и полиметаллические жильные тела в обрамлении жерловины (Раткин и др., 1990).

Жерловина сложена преимущественно базокварцевыми риолитами и эксплозивными брекчиями с характерными обильными глыбами сферолоидных риолитовых порфиритов. Сульфиды, среди которых доминирует сфалерит с мелкими включениями касситерита, выполняют в ассоциации с кварцем и хлоритом полости в сферолоидах. Иногда наблюдаются флюидальные риолиты, где чередуются более кремнекислые, обогащенные калием, белые полосы (аналогичные сферолоидам) и менее кремнекислые аутометасоматически преобразованные, серицитизированные и хлоритизированные полосы риолитового состава. Последние несут обильные тонкие сульфидные полоски. В ходе масспектрометрического изучения были отдельно исследованы сферолоиды и облекающая их флюидальная масса. Несмотря на то, что анализировались породы, как содержащие разное количество K_2O (3,31 и 1,73% соответственно), так и в разной степени преобразованные, были получены одинаковые К-Аг отношения, соответствующие геологическому возрасту рудоносных эруптивных брекчий – 66 млн. лет. Наиболее поздние рудоносные жерловые образования – дайкообразные тела базокварцевых риолитов с миндалинами, выполненными сульфидами, датируются, по данным К-Аг определений, возрастом 55 ± 5 млн. лет.

Особенности строения зоны гнездово-вкрапленных руд указывают на ее формирование параллельно с внедрением в выводной жерловый аппарат специфической ликвированной рудно-магматической массы. На это указывает наличие обломков оруденелых сферолоидных риолитов, обнаруженных среди заполняющих жерловину толщи туфов. Протяженные жильные тела свинцово-

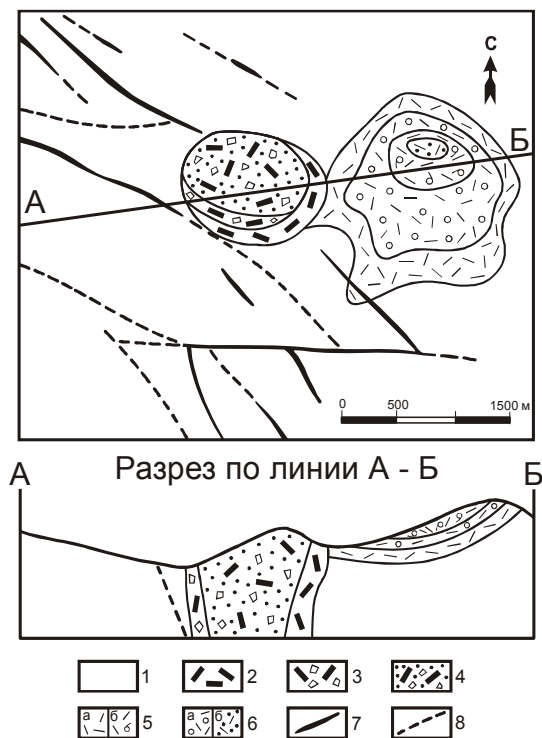


Рис. 6. Схема геологического строения Красногорского месторождения

1 – спекшиеся туфы и игнимбриты приморской серии; 2 – липаритовые порфиры ранней фазы формирования жерлового аппарата; 3 – эруптивные брекчии; 4 – взрывные брекчии; 5 – эффузивы кислого состава (а – лавы, б – лавовые брекчии); 6 – туфы кислого состава (а – крупнообломочные, б – мелкообломочные); 7 – жильные тела полиметаллических руд; 8 – разломы

Fig. 6. Scheme of the geological structure of the Krasnogorsky deposit

1 – welded tuff and ignimbrite of Primorsky Complex; 2 – rhyolite porphyry of the early stage of the volcanic vent formation; 3 – eruptive breccia; 4 - explosive breccia; 5 – felsic effusive rocks (a – lava, б – lava breccia); 6 – felsic tuff (a – coarse clastic, б – fine clastic); 7 – vein-type bodies of polymetallic ores; 8 – faults

цинковых руд формировались близсинхронно жерловине. По минеральному составу, стадийности и зональности жильные тела в обрамлении жерловины аналогичны скарново-полиметаллическим. Отложению галенит-сфалеритовых руд предшествовала арсенопирит-пирит-пирротиновая ассоциация. На продуктивной стадии в термоградиентных условиях (400-150°C) были сформированы фациально сменяющие друг друга матильдогаленит-сфалеритовая и галенит-сфалеритовая ассоциации с характерным обогащением последней в головной части серебром и сурьмой (Раткин и др., 1990).

Сера сульфидов жильных руд близка метеоритному стандарту. Судя по изотопному составу жильных карбонатов, формирование руд происходило при участии ювенильного CO_2 из магматических растворов, значительно разбавленных метеорной водой.

Пострудные дайки базальтов локализируются в тех же трещинных структурах, что и жилы, и сближены по времени формирования с завершением рудных процессов.

С третьим палеоцен-эоценовым (богопольским) этапом связано возникновение специфического рудного комплекса, проявленного большей частью в форме зон наложения серебро-сульфосольной минерализации на полиметаллические руды. Известны также самостоятельные золото-серебряные рудопроявления, пространственно ассоциированные с ареалами распространения внутриплитных комплексов кислых палеоцен-эоценовых вулканитов.

Минеральные ассоциации серебро-сульфосольного этапа накладываются на пострудные по отношению к полиметаллическим рудам дайки базальтов. Они весьма своеобразны. Среди них преобладает сульфосольно-галенит-халькопиритовая ассоциация, которая проявлена в виде тонких прожилков, пересекающих скарново-полиметаллические руды и упомянутые дайки. Все сульфиды имеют дефицит серы. Серебро-сульфосольную специализацию руд определяет широкое развитие серебряных сульфосолей – фрейбергита, стефанита, пираргирита. Вне скарново-полиметаллических рудных тел ассоциации серебро-сульфосольного этапа образуют мелкие малосульфидные кварцевые жилы с вкрапленностью серебряных минералов. Реже встречаются мелкие палеогидротермальные полости, где при разгрузке низкосернистых, насыщенных углеводородами флюидов были сформированы минеральные почки самородного мышьяка, сурьмы и стибарсена (Симаненко и др., 1994).

На участках наложения серебро-сульфосольных ассоциаций на скарново-полиметаллические руды устанавливается изотопное облегчение состава свинца галенита. Уменьшение значений $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ может указывать на различные ювенильные источники металлов полиметаллических и серебряных руд. Частое же пространственное совмещение минеральных агрегатов серебро-сульфосольного этапа со скарново-полиметаллическими рудами обусловлено тем, что ранние сульфидные руды являются благоприятным субстратом, с которым интенсивно взаимодействуют низкосернистые рудоносные растворы.

ГЛАВА 3

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПАРТИЗАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Партизанское скарновое свинцово-цинковое месторождение находится в центре Дальнегорского района, в 27 км от побережья Японского моря, на правом борту реки Рудная. Оно приурочено к той же толще микситов, что и Дальнегорское боросиликатное месторождение, и непосредственно продолжает его к юго-западу у края Солонцовой вулкано-тектонической депрессии (рис. 3). Оруденение в виде компактных, но протяженных на глубину скарново-полиметаллических рудных тел проявлено в полосе, протяженность которой превышает 4 км при ширине 500 м.

Крутопадающая (80-85°) рудовмещающая толща микситов имеет терригенный (преимущественно алевролитовый) матрикс и насыщена глыбами триасовых известняков. Самый крупный олистолит – фрагмент пластового тела мощностью около 500 метров и протяженностью 4 км, вмещает боросиликатные скарновые залежи и большую часть скарново-полиметаллических рудных тел на северо-восточном фланге месторождения. В юго-западной части последнего количество известняков в составе микситовой толщи уменьшается. Здесь известняки представлены мелкими (несколько десятков метров) телами, но в обилии присутствуют осадочные брекчии с мелкими обломками известняков в песчаниковом матриксе. Микситовая толща обрывается бортом вулканотектонической депрессии, проявленной как кальдера обрушения. Фрагменты олистостромовой толщи зафиксированы в виде глыб брекчий и известняков в толще туфогенных пород, выполняющих вулканотектоническую депрессию, где присутствие таких глыб связывают с обрушением края кальдеры.

Рудные тела размещаются большей частью на контакте известняков с облекающими их алевролитами и песчаниками матрикса олистостромовой толщи, а также встречаются на контакте известняков и вулканических пород и субвулканических тел кислого состава. По морфологии рудные тела представляют собой крутопадающие и пологие жилообразные залежи, линзовидные и трубообразные тела, сложенные скарнами с сульфидной минерализацией. Они прослежены горизонтами подземных горных выработок с интервалом 35-70 м на глубину около 600 м. Ниже, примерно на глубине 800 м, рудные зоны выклиниваются: здесь известняки практически не преобразованы, а алюмосиликатные породы заметно окварцованы, серицитизированы и биотитизированы.

Локальный структурный контроль размещения скарново-рудных тел определяется пересечениями благоприятных контактов с разломами северо-западного простирания (рис. 7). Эти разломы, по данным В.П. Уткина (1989), оперяя северо-восточные левые сдвиги, выступали в поздне меловое время как магмо- и рудоподводящие. Взаимообусловленность и различные сочетания этих структур находят свое выражение в морфологии рудных тел. Наиболее простую морфологию имеют рудные тела на юго-восточном ограничении пластины

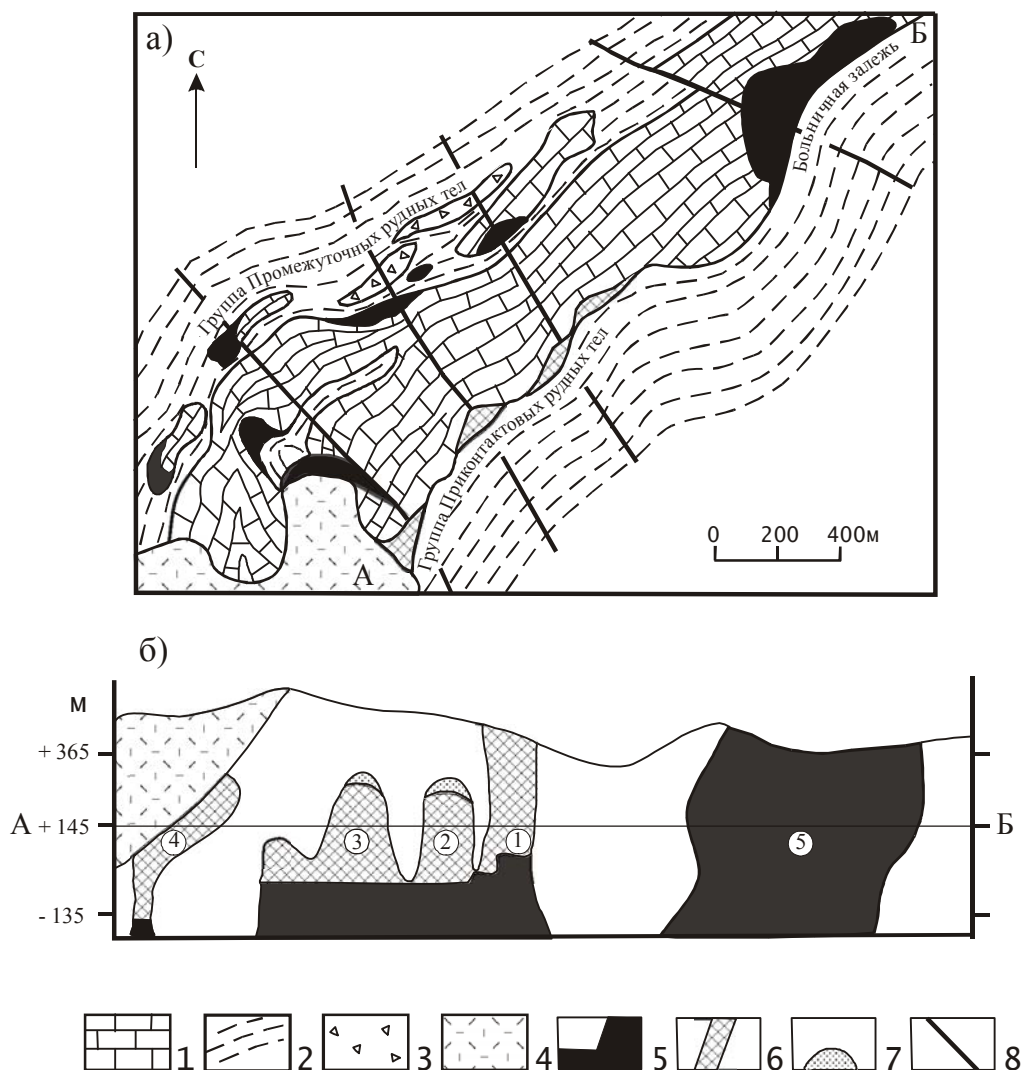


Рис. 7. (а) – Схематический геологический план горизонта + 145м Партизанского месторождения; (б) – схема зональности группы Приконтактовых рудных тел (1 – Главное; 2 – Второе; 3 – Третье; 4 – Десятое) и Больничной залежи (5) в плоскости вертикального контакта тела триасовых известняков и вмещающих их ниже меловых терригенных пород (по данным В.Н. Колесникова)

1 – триасовые известняки; 2 – нижнемеловые алевролиты и песчаники; 3 – осадочные брекчии с обломками известняков и кремнистых пород; 4 – поздне меловые туфы кислого состава; 5–7 – рудные тела: 5 – существенно цинковые руды ($Pb/Zn < 0,5$) в ильваит-гранат-геденбергитовом скарне; 6 – свинцово-цинковые руды ($Pb/Zn \approx 0,8$) в геденбергитовом скарне; 7 – свинцово-цинковые руды ($Pb/Zn > 1$) в кварц-кальцитовой породе с наложенной серебряносноной минерализацией; 8 – малоамплитудные сбросы

известняков (группа Приконтактных тел). Здесь, на участке пересечения контакта тела известняков, осложненного Приконтактным разломом, поперечными разломами субмеридионального и северо-западного простираний, располагаются мелкие, но выдержанные по падению тела. До горизонта +5 м рудные тела компактны и тяготеют непосредственно к пересечению контакта поперечными разломами. Близ поверхности часть тел имеет аналогичную разломам субмеридиональную ориентировку и представлена, по существу, жилами. Ниже горизонта +5 м размеры рудных тел увеличиваются. На горизонте -135 м они «расползаются» по поверхности контакта и сливаются практически в единое тело, контролируемое непосредственно контактом (рис. 7 б).

На северо-восточном фланге месторождения в непосредственной близости от скарновой зоны Дальнегорского боросиликатного месторождения процессы скарнирования известняков проявлены наиболее интенсивно. Здесь располагается самая крупная скарно-полиметаллическая залежь. На поверхности – это рудопроявление №93, на глубине – Больничная залежь. Положение Больничной залежи контролируется Киселевским разломом северо-западного простирания. Разлом осложняет субвертикальный контакт известняков и кремнисто-терригенных пород, формируя флексуобразный изгиб. В морфологическом отношении залежь представляет собой гигантскую зону скарнирования в виде крутопадающего трубообразного тела с изменчивыми поперечными сечениями.

Рудные тела, приуроченные к северо-западному контакту пластины известняков (группа Линзовых, Пластовых и Промежуточных рудных тел), имеют весьма сложную морфологию в силу того, что они, в отличие от Приконтактных тел, приурочены к мелким, "плавающим" среди терригенного матрикса глыбам известняков. При этом количество и объемы рудных тел возрастают с глубиной, но в единую залежь, из-за разобщенности тел известняков, они не сливаются.

Четвертое Промежуточное тело является типичным представителем этой группы рудных тел и локализуется на контакте небольшого тела известняков, сменяющегося при движении к поверхности горизонтом известковистых брекчий с песчаным цементом.

Fig. 7. (a) – A schematic geologic plan of the level + 145 m of the Partizansky deposit; (b) – a scheme of vertical zoning of a series of Contact orebodies (1, 2, 3, 4 – Major, Second, Third, Tenth Contact orebodies, respectively) and Bol'nichny ore lode (5) in plane of the vertical contact of Triassic limestones and Lower Cretaceous terrigenous rocks (based on data of V.N. Kolesnikov)

1 – Triassic limestone; 2 – Lower Cretaceous siltstone and sandstone; 3 – sedimentary breccia with fragments of limestone and cherty rocks; 4 – Late Cretaceous felsic tuff; 5-7 – orebodies: 5 – mostly Zn ores ($Pb/Zn < 0,5$) in ilvaite-garnet-hedenbergite skarn; 6 – Pb-Zn ores ($Pb/Zn \approx 0,8$) in hedenbergite skarn; 7 – Ag-rich Pb-Zn ores ($Pb/Zn > 1$) in quartz-calcite rock; 8 – low-amplitude normal faults

На юго-западном фланге Партизанского месторождения, где толщина микститов непосредственно примыкает к краю вулканической кальдеры, морфология рудных тел усложняется. Здесь рудные тела экранируются в верхней части контактом вулканитов и представляют собой сочетание маломощного крутопадающего "подводящего канала" и головной пологой залежи (участок Светлый Отвод). Крутопадающие зоны скарнирования обычно тяготеют к контактам субвулканических тел кислого состава, рассекающих тела известняков. Кроме того, мелкие рудные тела часто приурочены к глыбам известняков – продуктам обрушения борта кальдеры, "плавающим" среди туфов кислого состава.

Для Партизанского месторождения характерны предрудные и пострудные дайки базальтов. Предрудные дайки ориентированы в меридиональном направлении, рассекают мезозойские складчатые комплексы аккреционной призмы и приморские вулканиты. Их возраст оценивается интервалом 75-70 млн. лет. Часть рудных тел на Партизанском месторождении непосредственно приурочена к дайкам такого типа, локализуясь на их контактах с известняками или собственно в них. При этом дайковые породы подверглись значительным гидротермальным изменениям, включая скарнирование, с развитием геденбергита по плагиоклазам. Основная масса породы нередко на 30-40% замещена агрегатом хлорита, кварца и кальцита.

Пострудные дайки имеют северо-западное простирание и отчетливо пересекают скарново-полиметаллические тела, иногда содержат ксенолиты руд и скарнов. В отличие от предрудных даек, пострудные дайковые тела базальтов характеризуются резким преобладанием в составе щелочей натрия над калием. Кроме того, пострудные дайки практически не содержат бора (менее 10 г/т) и при низких содержаниях Rb_2O (2-120 г/т) весьма обогащены SrO (470-1000 г/т). Возраст пострудных даек варьирует в интервале 57-66 млн. лет (Баскина, 1982; Раткин, 1995). Согласно И.Н. Говорову (1977), пострудные дайки относятся к завершающему этапу формирования дальнегорского вулканоплутонического комплекса. По соотношению скарново-рудных тел с вулканическими породами и упомянутыми дайками, возраст месторождения оценивается интервалом 63-57 млн. лет.

Скарново-полиметаллические залежи Партизанского месторождения не имеют непосредственного контакта с интрузивными телами. Только на северо-восточном фланге месторождения на глубине около 1100 м вскрыт интрузив гранодиорит-гранитного состава. По петрохимическим и геохимическим особенностям он однотипен интрузивам дальнегорского комплекса. Возраст гранитной интрузии, по данным К-Аг определений, 63-64 млн. лет.

По отношению к колонне боросиликатных скарнов, локализованных непосредственно над интрузией, она является пострудной. В одной из скважин наблюдалось непосредственное пересечение лучистых гроссуляр-волластонитовых скарнов раннего этапа формирования боросиликатного оруденения интрузивным контактом. Кроме того, в гранитах обнаружены ксенолиты даек субщелочных базальтов, которые выступают как пострудные по отноше-

нию к главной стадии формирования Дальнегорского боросиликатного месторождения. По отношению к гранат-пироксеновым скарнам интрузия гранитов выступает как предрудная: в одной из скважин среди гранитов наблюдались типичные жилообразные крутопадающие тела геденбергит-андрадитовых скарнов. Вероятно, данная гранитная интрузия не могла быть источником рудообразующих растворов, однако, не исключено, что рудоносными были наиболее поздние, локализованные на глубине дифференциаты этого же очага. Основания для такого предположения получены при изучении гранитоидов 27-ого Ключа, которые, по представлениям Е.Н. Корсунова (1991), являются прямым продолжением вскрытого глубокими скважинами интрузива. Здесь различается четыре фазы внедрения: лейкогаббро, диориты, кварцевые диориты (I фаза), тоналиты, адамелиты, гранодиориты, низкощелочные граниты (II фаза), лейкограниты, аляскитовые граниты (III фаза) и гранит-порфиры, пегматоидные граниты (IV фаза). В петрохимическом плане, интрузивные породы родственны толще дальнегорских вулканитов (Говоров, 1977) и, судя по возрасту, отвечают завершающим фазам дальнегорского вулканизма (65-60 млн. лет). Эти интрузии можно рассматривать как высоко продвинутые к поверхности периферические магматические очаги, питающие вулканические аппараты маастрихт-датского возраста. Тем не менее, нет оснований, чтобы рассматривать указанный интрузивный комплекс как собственно рудообразующий.

Глубина формирования Партизанского месторождения, исходя из мощностей вулканических толщ, сформированных в центральной части Дальнегорского района к моменту проявления процессов скарново-полиметаллического рудообразования, не превышала 1 км.

ГЛАВА 4

МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ, СТАДИЙНОСТЬ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ, МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ СКАРНОВО-РУДНЫХ ТЕЛ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Скарново-полиметаллическое месторождение Партизанское по своему геологическому положению в структуре Восточно-Сихотэ-Алинского вулканического пояса, составу вмещающих пород, ассоциирующих с ними руд, генезису и некоторым другим признакам во многом сходно с другими скарново-полиметаллическими месторождениями Дальнегорского рудного района. В предыдущие годы минеральный состав руд и зональность скарново-рудных тел полиметаллических месторождений Дальнегорского района изучались многими исследователями. Наиболее детально была изучена минералогия Первого Советского и Верхнего месторождений (Анфилогов, 1958; Мозгова, 1959; Хетчиков, 1960; Мозгова, 1966; Булавко, 1984). В последующие годы появлялись работы и по другим месторождениям района (Благодарева, 1977; Гарбузов и др., 1983; Коренева и др., 1987 и др.). Партизанское месторождение, которое в отличие от других оказалось доступным для исследования в большом вертикальном диапазоне оруденения – от поверхности (гор. +400 м) до самого глубокого горизонта его отработки (гор. -135 м), было выбрано нами в качестве эталонного объекта для наиболее детального изучения вопросов минералогии и вертикальной зональности скарнов и руд.

4.1. Общая минералогическая характеристика и последовательность отложения минеральных ассоциаций

Скарны Партизанского месторождения сложены геденбергитом, гранатом, ильваитом, аксинитом, реже – волластонитом, везувианом, флюоритом, датолитом, кварцем, кальцитом. Известны единичные находки апофиллита и барита (Мойсюк, 1987).

Главными рудными минералами являются сфалерит и галенит, второстепенными и редкими – халькопирит, арсенопирит, люцонит, кубанит, пирит, марказит, пирротин, акантит, блеклые руды, сурьмяные сульфосоли серебра и свинца, сульфосоли висмута, интерметаллические соединения и самородные элементы (алларгентум, висмут, серебро, золото), теллуриды и сульфотеллуриды висмута (хедлейит, селенистый жозеит А), оксиды железа (магнетит, гематит).

Руды средне- и крупнокристаллические; текстуры массивные, пятнистые, гнездово-вкрапленные, прожилково-вкрапленные. Характерны друзы сульфидов с кальцитом, кварцем, флюоритом, цеолитами, образованные в пустотах, которые считаются гидротермальным карстом.

Взаимоотношения рудных тел и текстурно-структурные особенности скарнов и руд позволили выделить два этапа эндогенной минерализации – скарново-полиметаллический (I) и серебро-сульфосольный (II). В течение раннего скарново-полиметаллического этапа образовались (в порядке последовательно-

сти их отложения) скарново-силикатная, кварц-арсенопиритовая, галенит-сфалеритовая, пирит (пирротин)-марказит-халькопиритовая минеральные ассоциации, а позднего серебро-сульфосольного этапа – сульфосольно-галенит-халькопиритовая ассоциация (Симаненко, 1997).

Признаки деформаций и секущих взаимоотношений между минералами скарново-силикатной и последующими рудными минеральными агрегатами первого этапа не обнаружены, что позволяет авторам рассматривать их как последовательные во времени образования, связанные генетически единством гидротермальных растворов.

Кристаллизации минеральных агрегатов серебро-сульфосольного этапа предшествовало локальное брекчирование скарново-полиметаллических рудных тел. Кроме того, возникновение последних отделено от формирования ассоциаций второго этапа не только тектоническими подвижками, но и внедрением даек базальтового состава. Ю.К. Пустов (1990) описал наложение серебро-сульфосольных ассоциаций на пострудные (по отношению к полиметаллическим рудам) дайки базальтового состава, возраст которых, как уже отмечалось в предыдущих главах, составляет 57 ± 5 млн. лет.

Первые четыре вышеупомянутые минеральные ассоциации широко распространены во всех рудных телах месторождения и всегда пространственно совмещены. Сереброносные же ассоциации второго серебро-сульфосольного этапа минерализации проявлены, как правило, на флангах месторождения за пределами рудных тел, или в виде секущих прожилков и наложенных гнездобразных обособлений в самых верхних частях рудных тел. В последнем случае продукты серебро-сульфосольного этапа пространственно совмещены с минеральным комплексом раннего скарново-полиметаллического этапа минерализации.

4.2. Пространственно-временные закономерности смены минеральных ассоциаций

Ранний скарново-полиметаллический этап

Практически для всех рудных тел месторождения характерно постепенное изменение как состава минеральных ассоциаций скарново-полиметаллического этапа, так и изменение химического состав отдельных минералов по вертикали. Для удобства характеристики вертикальной зональности скарново-рудных тел выделены три уровня глубинности: прикорневой (горизонты -135 м – + 5 м), средний (горизонты +5 м – +250 м) и верхний (горизонты +250 м – +285 м).

Скарново-силикатная ассоциация. Мощные зоны скарновых пород были сформированы вдоль трещинных структур на контакте известняков и алюмосиликатных пород в результате интенсивного поступления вдоль них гидротермальных растворов. Общий вертикальный размах зон скарнирования составляет около 600-700 м. Ниже зоны скарновых пород на глубине около 1 км

от поверхности алюмосиликатные породы слабо грейзенизированы, что проявлено в присутствии топаза, флюорита, мусковита и турмалина.

Минералы скарново-силикатной ассоциации представлены геденбергитом, гранатом, аксинитом, ильваитом, реже волластонитом, везувианом, флюоритом, кварцем, кальцитом. В состав ранней скарново-силикатной ассоциации скарново-полиметаллических месторождений Левобережья (Верхнее, Первое Советское и Николаевское) входят и рудные минералы (Добровольская, Балашова, 1993; Мозгова, Бородаев, 1995). Возможность одновременного скарново- и рудообразования подтверждена экспериментальными исследованиями (Ежов, Зарайский, 1994; Ежов, 1994). В левобережной группе месторождений соскарновые выделения сульфидов, как правило, образуют полосовидные скопления, перемежающиеся с силикатными минералами. Однако такие текстурные соотношения скарнов и сульфидных минеральных агрегатов не характерны для Партизанского месторождения. Изучение скарново-рудных штуфов показало, что некоторые межзерновые выделения сульфидов цинка и свинца, халькопирита, пирротина, оксидов железа возможно рассматривать как сингенетичные силикатным агрегатам. Хотя процессы скарнообразования и рудоотложения на Партизанском месторождении, по-видимому, были сближенными во времени, но неодновременны и главная масса сульфидов наложена на скарны.

В распределении метасоматических зон скарновой колонки Партизанского месторождения устанавливается вертикальная зональность, выражающаяся в постепенной смене минеральных ассоциаций от зоны к зоне.

На глубине, в основании залежей, в составе скарнов обнаружено наибольшее число минералов. Породы сложены в основном геденбергитом, установлены также ильваит, гранат, флюорит, кварц и кальцит, реже встречаются везувиан и волластонит. Со стороны терригенных пород в скарнах отмечается аксинит. В средней части рудных тел развиты преимущественно геденбергитовые скарны с незначительным количеством граната, аксинита, кварца, а ильваит отсутствует. В верхней части рудных тел (в области их выклинивания) количество силикатных скарновых минералов резко убывает вплоть до полного их исчезновения. Здесь предрудные метасоматиты в основном представляют собой жильобразные тела кварц-кальцитового состава.

Вертикальная зональность скарнов ярко проявляется благодаря изменению химического состава геденбергита. Наиболее железистый геденбергит слагает прикорневые части рудных тел. По восстанию последних в геденбергите постепенно убывает содержание железа, но отчетливо растет концентрация марганца: от 3 мас.% (горизонт -135 м) до 12 мас.% (горизонт +145 м). Аналогичным образом, но менее контрастно изменяется содержание железа и алюминия в гранате. Гранат в нижних частях залежей представлен существенно андрадитом, вверх по разрезу он обогащается гроссуляровой составляющей. Более детальная характеристика текстурно-структурных соотношений силикатных минералов скарнов, последовательности их кристаллизации и закономерных изменений их состава в вертикальном разрезе рудных зон будет приведена в следующей главе.

Кварц-арсенопиритовая ассоциация. Минералы кварц-арсенопиритовой ассоциации отлагались раньше полиметаллических руд. Главный сульфид в этой ассоциации, образует рассеянную вкрапленность или гнез-

дообразные скопления скелетных и гипидиоморфных кристаллов, как в скарнах, так и в кварц-кальцитовых агрегатах предрудных метасоматитов верхних горизонтов месторождения. Ранняя кристаллизация арсенопирита I очевидна, так как другие сульфиды и сульфосоли замещают его, выполняют трещины в его раздробленных агрегатах, корродируют их (рис. 8 А, Б; 15 Д). Химический состав арсенопирита изменяется по восстанию: содержание мышьяка в нем изменяется от 47.49 мас.% на нижних горизонтах до 45.65 мас.% – на верхних. Кроме того, в арсенопирите верхних горизонтов растет концентрация сурьмы – до 0.24 мас.%.

Продуктивная галенит-сфалеритовая ассоциация. Минералы продуктивной галенит-сфалеритовой минеральной ассоциации отлагались позже минералов кварц-арсенопиритовой ассоциации. Их образованию предшествовало дробление арсенопирита. Поздние минералы заполняют трещинки и цементируют раздробленные арсенопиритовые зерна и агрегаты. Установлена вертикальная зональность галенит-сфалеритовых рудных тел (Раткин и др., 1991, 1994). Она выявлена благодаря изменению их минерального состава, химизма главных рудообразующих и второстепенных минералов, количественного соотношения сфалерита и галенита (Pb/Zn в рудах изменяется от корневых частей рудных тел к верхним на порядок: от 0,1 до 1).

В прикорневой части рудных тел преобладает сфалерит, слагая до 95% сульфидной массы в виде гнездовидных и массивных агрегатов в геденбергитовом, геденбергит-ильваитовом и геденбергит-гранат-ильваитовом скарне. Содержание железа в сфалеритах этой ассоциации в целом не превышает 2 мас.%. Другие рудные минералы, в том числе галенит, халькопирит, разнообразные висмутовые минералы, пирротин, арсенопирит II, марказит, тетраэдрит, люцит, алларгентум, золото самородное, магнетит, гематит присутствуют в ограниченном количестве, образуя мелкую вкрапленность или гнездообразные полиминеральные сростания в сфалерите. Галенит в виде мелкой вкрапленности образует прожилково-петельчатые скопления в сфалерите. Гнезда галенита среди агрегатов силикатных минералов или сфалерита проявлены в меньшей мере. Характерны тесные сростания галенита с Ag-Pb-Bi сульфосолями. По данным рентгеноспектрального микроанализа, галенит из различных агрегатов содержит повышенные концентрации серебра и висмута, причем отношение Bi к Ag в этом минерале значительно изменяется.

В средней и верхней частях рудных тел соотношение главных рудообразующих минералов в составе продуктивной ассоциации несколько иное: сфалерит лишь незначительно преобладает над галенитом. Границы сростания этих минералов, как правило, ровные, без следов коррозии, что свидетельствует об их близкой по времени кристаллизации (рис. 8 А, В). Обнаруженные в ряде случаев «заливы» галенита в зернах сфалерита указывают на то, что отложение сфалерита началось раньше, но затем эти минералы формировались близодновременно. В верхней части рудных тел преобладает галенит, где он, как правило, является более поздним по отношению к сфалериту. Сфалерит галенит-сфалеритовой ассоциации средней и верхней частей рудных тел содержит более высокие концентрации железа: по сравнению с их прикорневой частью она повышается до 3.5 мас.% и до 5 мас.%, соответственно.

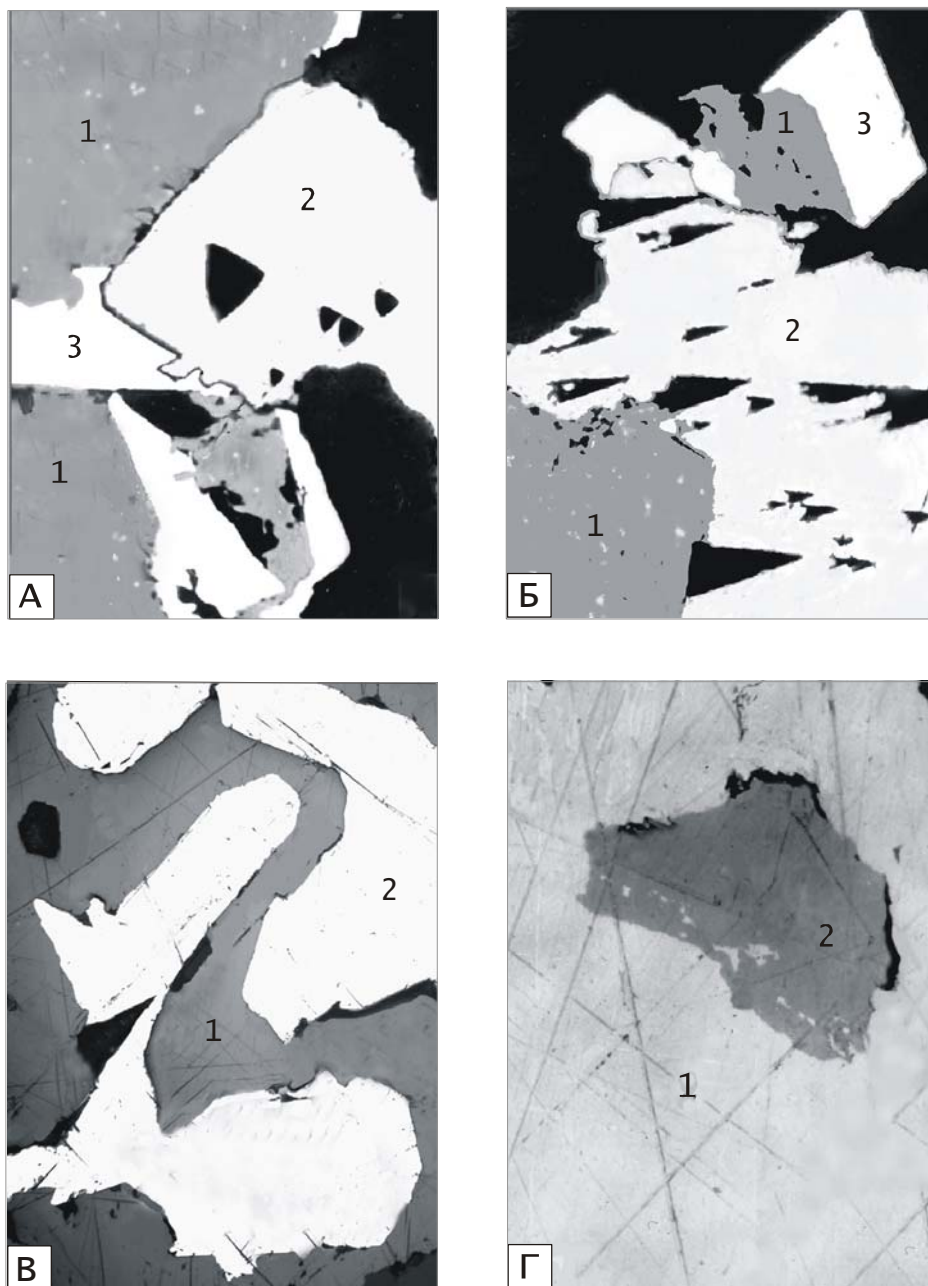


Рис. 8. Характер срастания рудных минералов кварц-арсенопиритовой и галенит-сфалеритовой ассоциаций, I скарново-полиметаллический этап (верхние и средние горизонты Второго Приконтактового тела)

А, Б – замещение арсенопирита I (3) из допродуктивной кварц-арсенопиритовой ассоциации сульфидными минералами продуктивной галенит-сфалеритовой ассоциации: 1 – сфалерит; 2 – галенит; черное – силикаты; А – гор. + 285 м; обр. 536/2, увел. 100; Б – гор. + 215 м; обр. 612/2, увел. 100;

По данным количественного спектрального анализа, галенит продуктивной ассоциации среднего интервала оруденения содержит достаточно низкие концентрации примесей серебра, сурьмы и висмута (0.023-0.033 мас.%, 0.048-0.060 мас.% и 0.0036-0.075 мас. %, соответственно). Электронно-зондовым методом наличие каких либо примесей в нем (в пределах чувствительности зонда) не установлено.

Кроме основных рудообразующих минералов в составе галенит-сфалеритовой ассоциации в средней и верхней частях рудных тел в незначительном количестве присутствуют халькопирит и блеклая руда. Халькопирит (I) в виде эмульсиевидной вкрапленности и микропрожилков наблюдается в сфалерите, а блеклая руда эпизодически отмечается в галените (рис. 8 Г).

Минералы **пирит (пирротин)-марказит-халькопиритовой ассоциации** сменяют во времени минералы продуктивной галенит-сфалеритовой ассоциации. Среди них доминируют дисульфиды и сульфиды железа и халькопирит II. Изменчивость минерального состава этой ассоциации подчеркивает зональность рудных тел: на глубоких горизонтах в ней существенную роль играет пирротин, а на средних и верхних уровнях – широко развиты пирит и марказит.

Халькопирит II встречается в составе пирит (пирротин)-марказит-халькопиритовой ассоциации на всех горизонтах, но в заметном объеме он преимущественно проявлен в верхних частях Приконтактных рудных тел (на участках их выклинивания) и в рудных агрегатах Больничной залежи. Как правило, халькопирит II формирует гнездовидные обособления, перемежающиеся с агрегатами галенита и сфалерита, или образует каймы обрастания по их периферии (рис 9 А). Очень часто халькопирит II тесно ассоциирован с пиритом и марказитом, образующими густую вкрапленность метакристаллов в его матрице (рис. 9 Б).

В – характер сростания главных рудных минералов продуктивной галенит-сфалеритовой ассоциации на горизонте +145 м. 1 – галенит; 2 – сфалерит. Обр. 539/2. Увел. 100;
Г – микровыделение фрейбергита (1) в галените I (2) (продуктивная галенит-сфалеритовая ассоциация); гор.+145 м; обр. 539/2, увел. 800, иммерсия

Fig. 8. Patterns of mineral intergrowths from the quartz-arsenopyrite assemblage and productive galena-sphalerite assemblages, base-metal skarn stage I (the upper and middle zones of the Second Contact orebody)

А, Б – replacement of arsenopyrite I (3) from the preproductive quartz-arsenopyrite assemblage with sulfide minerals of the productive galena-sphalerite assemblage: (1) – sphalerite, (2) – galena; black fields are silicates; **А** – +285 m level, sample 536/2, magn. 100; **Б** – +215 m level, sample 612/2, magn. 100;

В – structure of intergrowths of galena (1) and sphalerite (2) within the productive galena-sphalerite assemblage at + 145 m level; sample 539/2, magn. 100;

Г – freibergite (2) in galena I (1) in productive galena-sphalerite assemblage; +145 m level; sample 539/2, magn. 800; in immersion oil

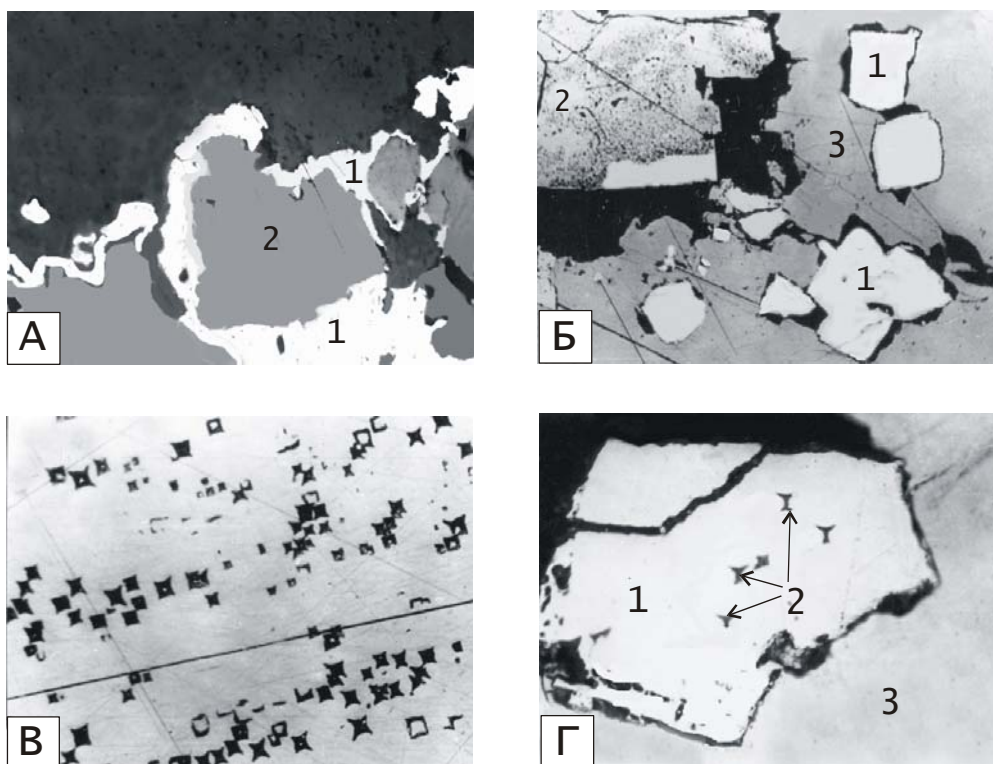


Рис. 9. Характер срастания минералов пирротин-пирит-халькопиритовой ассоциации (I скарново-полиметаллический этап)

А – обрастание халькопиритом II (1) сфалеритового агрегата (2), Больничная залежь; обр. 563/5; увел. 100; **Б** – вкрапленность метакристаллов пирита (1) и марказита (2) в халькопирите II (3); Второе Приконтактовое тело; обр. 536/2; увел. 200; **В** – сфалеритовые “звездочки” в халькопирите II; Второе Приконтактовое тело; обр. 536/2; увел. 400; **Г** – “звездочки” сфалерита (2) в кристалле пирита (1); 3 - халькопирит; Второе Приконтактовое тело; обр. 536/2; увел. 400

Fig. 9. Patterns of mineral intergrowths from the pyrrhotite-pyrite-chalcopyrite assemblage (base-metal skarn stage I)

A – sphalerite aggregate (2) is overgrown by chalcopyrite II (1); the Bol'nichny ore lode; sample 563/5, magn. 100; **B** – metacrysts of pyrite (1) and marcasite (2) in chalcopyrite II mass (3); Second Contact orebody; sample 536/2, magn. 200; **V** – sphalerite emulsion (so-called sphalerite stars) in chalcopyrite II; Second Contact orebody; sample 536/2, magn. 400; **G** – sphalerite stars (2) in pyrite (1), (3) – chalcopyrite; Second Contact orebody; sample 536/2, magn. 400

Очевидно, что метакристаллы пирита и марказита являются более поздними по отношению к халькопириту II, но заполнение пустот выщелачивания происходило непосредственно вслед за растворением халькопирита II. Поэтому халькопирит II, пирит и марказит отнесены к одной минеральной ассоциации. Для халькопирита II с верхних горизонтов рудных тел и Больничной залежи харак-

терно присутствие микровыделений сфалерита в форме эмульсиевидных "звездочек" (рис. 9 В) и более крупных ксеноморфных зерен. Весьма примечательно, что "звездочки" сфалерита, столь характерные для халькопирита II, наблюдаются и во многих метакристаллах пирита и марказита, образующих вкрапленность в матриксе халькопирита II (рис. 9 Г). Ранее исследованиями А.Г. Бетехтина с соавторами (1958) было показано, что хорошо образованные кристаллы оказываются при замещении более стойкими по сравнению с зернистыми агрегатами неправильной формы. По-видимому, сфалерит, образующий звездчатые микровключения в халькопирите, сохранялся при замещении последнего в участках "роста" метакристаллов пирита. В отличие от "звездочек" сфалерита, более крупные ксеноморфные включения сфалерита полностью заместились дисульфидами железа. Такие же структурные соотношения между пиритом, халькопиритом и сфалеритом описаны для югославского месторождения Брсково С. Янковичем (Janovic, 1955) и трактуются им как структуры выборочного замещения пиритом первичного халькопирита.

Поздний серебро-сульфосольный этап

Минеральные агрегаты серебро-сульфосольного этапа наиболее широко проявились на самом верхнем горизонте (+ 285 м) Второго Приконтактного тела, где на полиметаллические руды раннего этапа наложился минеральные агрегаты сульфосольно-галенит-халькопиритовой ассоциации. Последние выполняют трещинки и межзерновые пространства ранних сульфидов, цементируют брекчированные участки полиметаллической руды.

Характерной особенностью сульфосольно-галенит-халькопиритовой ассоциации является широкое развитие в ее составе серебряных (пираргирит, стефанит, акантит) минералов, образующих обильную вкрапленность в агрегатах главных сульфидов ассоциации – галените II и халькопирите III (рис. 10). Повсеместно в составе ассоциации встречается фрейбергит, который образует обильную вкрапленность в халькопирите III и галените II (рис. 10 А).

На крайнем северо-восточном фланге Партизанского месторождения были обнаружены скопления самородных мышьяка и сурьмы, стибарсена (Симаненко и др., 1994). Специфика минерального состава изученной мышьяково-сурьмяной ассоциации и особенности ее локализации позволяют предполагать, что ее образование связано с разгрузкой относительно низкосернистых растворов в палеогидротермальные полости в поздний серебро-сульфосольный этап формирования месторождения.

К минеральным образованиям серебро-сульфосольного этапа, по мнению авторов, можно отнести и известные на Николаевском месторождении мелкие кварцевые жилы и прожилково-вкрапленные зоны (Гарбузов и др., 1983), пространственно разобщенные со скарново-полиметаллическими телами месторождения и содержащие вкрапленность сульфоантимонитов серебра и свинца (пираргирит, миаргирит, фрейбергит, буланжерит, андорит, диафорит). Эти жилы пересекают пострудные (по отношению к скарново-полиметаллическим рудам) габброиды. Они быстро выклиниваются на глубину. Уже в 100 м от поверхности сульфосольно-серебро-сурьмяные руды верхних интервалов

жил сменяются сфалерит-арсенопирит-пиритовыми рудами, которые, в отличие от вскрытых на поверхности, обеднены серебром, но значительно обогащены висмутом.

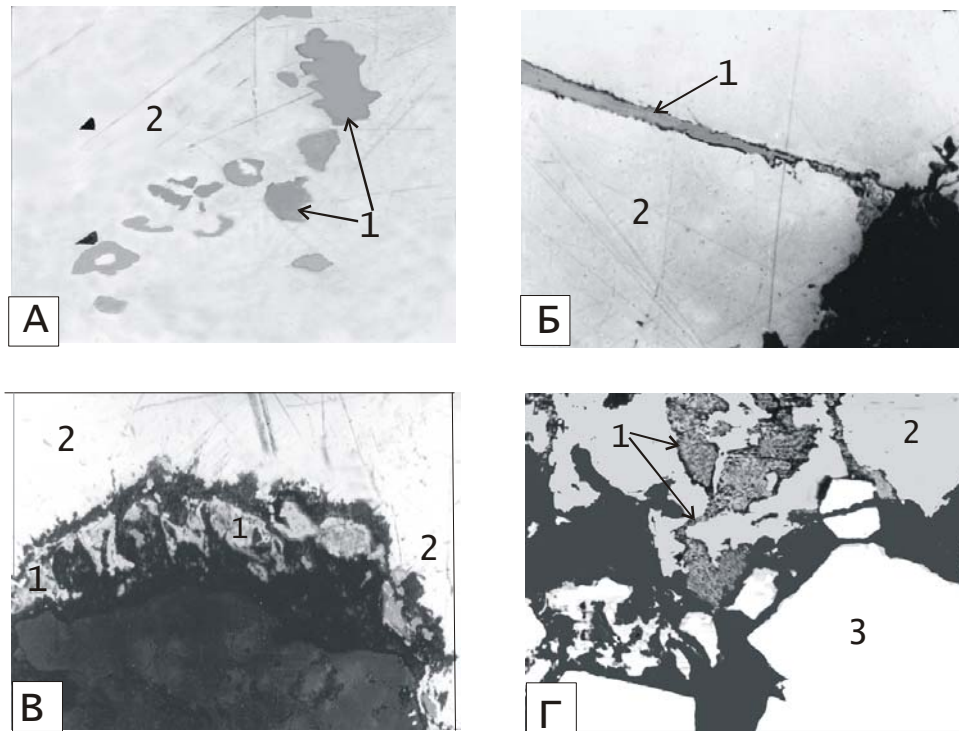


Рис. 10. Микротекстуры серебряносодержащих руд из верхней части Второго Приконтактового рудного тела, гор. +285 м (II серебро-сульфосольный этап, сульфосольно-галенит-халькопиритовая ассоциация)

А – вкрапленность фрейбергита (1) в галените (2); обр. 536/4; увел. 200; **Б** – тонкопластинчатое выделение акантита (1), располагающееся в трещинках спайности галенита II (2); обр. 536/2; увел. 200; **В** – кайма акантита (1) вдоль линии контакта галенита II (2) с карбонатом (темное); обр. 536/ 2; увел. 200; **Г** – прожилковидные выделения стефанита (1) в халькопирите (2); 3 – пирит; обр. 536/2; увел. 200

Fig. 10. Microstructures of Ag-Pb-Zn ores from the upper zone of the Second Contact ore-body, +285 m level; (silver-sulfosalt stage II, sulfosalt-galena-chalcopyrite assemblage)

A – freibergite (1) disseminated in galena II (2); sample 536/4, magn. 200; **Б** – acanthite (1) replacing galena II (2) along cleavage planes and fractures; sample 536/2, magn. 200; **В** – acanthite rimming galena II (2); dark field – carbonate; sample 536/2, magn. 200; **Г** – stringers of stephanite (1) in chalcopyrite (2); (3) – pyrite; sample 536/2, magn. 200

4.3. Минералого-геохимическая зональность скарново-рудных тел

Изложенные выше данные по минералогии скарнов и ассоциированных с ними руд свидетельствуют об отчетливо проявленной вертикальной зональности скарново-рудных тел. Выявленная зональность является комплексной, возникшей за счет совмещения стадийной (в связи с наложением продуктов второго серебро-сульфосольного этапа на минеральные ассоциации первого этапа) и фациальной (в пределах минерального комплекса первого этапа). Наиболее яркая минералого-геохимическая зональность была выявлена при изучении Второго Приконтактового рудного тела – единственного рудного тела, доступного для изучения сразу на шести горизонтах. Характерные особенности его зональности сводятся к следующему.

В прикорневой части развиты гранат-ильваит-геденбергитовые скарны, в которых присутствуют второстепенные минералы – флюорит, аксинит, волластонит, кварц и кальцит. Содержание геденбергитового минала в пироксене превышает 80%, а отношение $Fe^{3+}/\Sigma Fe$, по данным мессбауэровского анализа, равно 0,14. Руды этого уровня – существенно цинковые, $Pb/Zn < 0.5$, а главный рудный минерал в них – сфалерит. Другие рудные минералы – галенит, арсенопирит, тетраэдрит, халькопирит, магнетит, висмутовые сульфосоли серебра и свинца, теллуриды и сульфотеллуриды висмута, висмут самородный, пирротин.

В средней части рудной залежи преобладают существенно геденбергитовые скарны. Геденбергит обогащен марганцем. Содержание геденбергитового минала в пироксене 51,5-60,6%, $Fe^{3+}/\Sigma Fe$, по данным мессбауэровской спектроскопии, – 0,7-0,11. Руды – галенит-сфалеритовые, $Pb/Zn \approx 0.8$, а главные рудные минералы – сфалерит и галенит.

В верхней части характеризуемой рудной залежи скарны практически отсутствуют и сменяются кварц-кальцитовый породой. Руды сложены сфалеритом и галенитом, $Pb/Zn > 1.0$. Характерно присутствие халькопирита, фрейбергита, стефанита, пираргирита, акантита, пирита и марказита.

Специфика минерального состава Второго Приконтактового рудного тела на разных уровнях глубинности отразилась на геохимической специализации руд. Геохимическая зональность рудных тел является производной двух типов зональности: стадийной и фациальной. Для нижней части залежи характерна отчетливая серебро-висмутовая специализация, а для верхней – серебро-сурьмяная (табл. 1). Графическое изображение вариаций содержаний серебра, висмута и сурьмы в рудах с различных уровней глубины Второго Приконтактового рудного тела представлено на рисунке 11 А. Таким образом, распределение основных типов руд в вертикальном разрезе тела выражается в смене от корневых к его верхним частям существенно цинковых руд с серебро-висмутовой специализацией типичными свинцово-цинковыми и далее серебро-сурьмяно-свинцово-цинковыми (рис. 7 б).

Зональность Промежуточных рудных тел близка описанной для Второго Приконтактового тела (табл. 1; рис. 11-Б). Для нижних частей этой группы руд-

Таблица 1

Среднее содержание свинца, цинка, висмута, серебра и сурьмы в рудных штуфах Второго Приконтактового и Четвертого Промежуточного рудных тел. Данные атомно-абсорбционного анализа, мас. %

№ обр.	Горизонт (м)	Pb	Zn	Bi	Ag	Sb	Pb+Zn	Bi/Pb+Zn	Ag/Pb+Zn	Sb/Pb+Zn
--------	--------------	----	----	----	----	----	-------	----------	----------	----------

Второе Приконтактовое рудное тело

536/2 (2)	+285	29,8	14,6	0,004	0,110	0,058	44,4	0,00009	0,0025	0,0013
612/1 (3)	+215	11,28	33,87	0,01	0,014	0,029	45,15	0,00022	0,00031	0,00064
539/5 (2)	+145	49,16	13,5	0,061	0,048	0,019	62,66	0,00097	0,00077	0,00030
549/1 (3)	+ 75	30,00	27,70	0,005	0,020	0,024	55,70	0,000090	0,00036	0,00043
566/1 (3)	+ 5.0	41,45	9,60	0,007	0,038	0,038	51,05	0,00014	0,00074	0,00074
571/3 (3)	- 135	1,70	43,28	0,12	0,034	0,009	44,98	0,0027	0,00076	0,00020

Четвертое Промежуточное рудное тело

283 (3)	+ 285	11,92	14,84	0,0005	0,015	0,06	26,76	0,00002	0,0006	0,0022
559/1 (2)	+ 75	23,56	11,49	0,012	0,016	0,015	35,05	0,0003	0,0005	0,0004
568/4 (3)	+ 5	10,04	0,48	0,063	0,016	0,008	10,52	0,0060	0,0015	0,0008

Примечание. Цифры в скобках – количество проанализированных проб (аналитик – В.А. Бакилина, ДВГИ ДВО РАН).

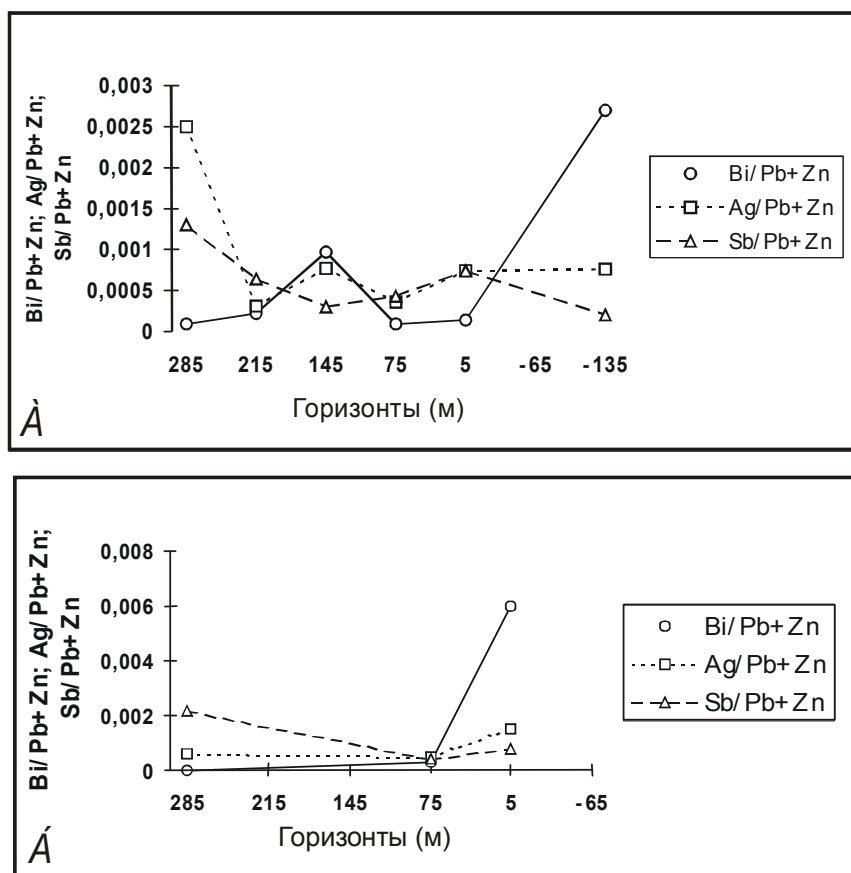


Рис. 11. Геохимическая зональность рудных тел Партизанского месторождения
 А – Второе Приконтактовое рудное тело
 Б – Четвертое Промежуточное рудное тело

Fig. 11. Geochemical zonality of orebodies of the Partizansky deposit
 А – the Second Contact orebody
 Б – the Fourth Intermediate orebody

ных тел характерно присутствие Ag-Bi-носного галенита, определяющего их серебро-висмутую специализацию. В верхних частях рудных тел широко развит галенит, для которого характерны повышенные содержания примесей серебра и сурьмы. Некоторая специфика рассматриваемых рудных тел состоит в том, что для продуктивной галенит-сфалеритовой ассоциации из их корневых частей, в отличие от соответствующей ассоциации Второго Приконтактового тела, не характерно широкое развитие собственно висмутовых минералов.

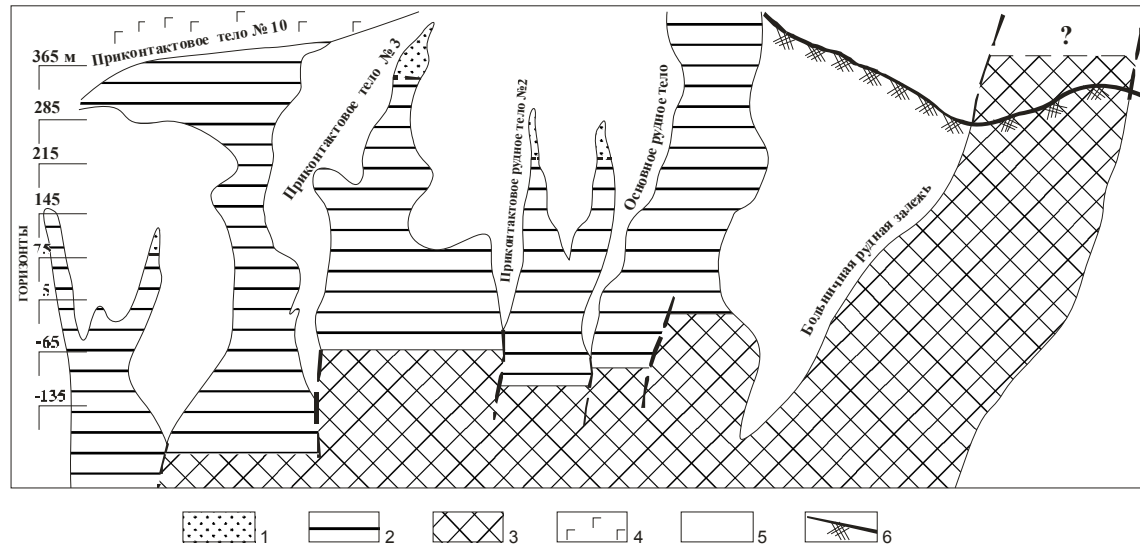


Рис. 12. Схема зональности скарново-рудных тел Партизанского месторождения (на примере продольной проекции рудных тел на вертикальную плоскость)
 1 – верхняя часть – свинцово-цинковые руды с высокими содержаниями Ag и Sb ($Pb/Zn \sim 1$); 2 – средняя продуктивная часть – свинцово-цинковые руды ($Pb/Zn \sim 0,8$); 3 – прикорневая зона Приконтактовых тел и Больничная залежь – цинковые руды с высокими содержаниями Bi и Ag ($Pb/Zn < 0,5$); 4 – вулканиды; 5 – вмещающие породы; 6 – линия поверхности

Fig. 12. Scheme of zonality of skarn-orebodies of the Partizansky deposit (on the example of a longitudinal projection on a vertical plane)
 1 – upper zone – Ag- Sb-rich Pb-Zn ores ($Pb/Zn \sim 1$); 2 – middle zone – Pb-Zn ores ($Pb/Zn \sim 0,8$); 3 – root zone of the Contact group of orebodies and Bol'nichny ore lode – Ag-Bi-rich mostly Zn ores ($Pb/Zn < 0,5$); 4 – volcanics; 5 – host rocks ; 6 – surface line

Это обусловлено тем, что нижний горизонт вскрытия Промежуточных рудных тел (-5.0 м) гипсометрически не соответствует прикорневой части Второго Приконтактового тела, а соответствует более высокому уровню, где только намечается переход к этому типу руд.

В других рудных телах месторождения также проявлена достаточно однотипная зональность. Установлено, как будет показано ниже, что выявленная минерало-геохимическая зональность рудных тел обязана изменению температурного и физико-химического режима скарно- и рудообразующих гидротерм как во времени, так и в пространстве (Раткин и др. 1994). Учитывая, что температурный градиент в пределах рудоносных трещинных структур зависит как от их положения по отношению к "источнику растворов", так и от степени проницаемости, следует ожидать, что зональность конкретных рудных тел может отличаться в деталях. Сравнение изученных рудных тел подтверждает этот вывод.

Ярким примером "растянутой" зональности является самое крупное на Партизанском месторождении рудное тело – Больничная залежь. В этой самой крупной по объему залежи в интервале глубин от +200 м до -200 м вскрываются только существенно цинковые руды, характерные для прикорневых частей Приконтактовых рудных тел.

Принципиальная схема зональности рудных тел, отражающая влияние их размеров на положение границ выделенных зон (типов руды) приведена на рисунке 12. В основу схемы положена продольная проекция северо-восточной части группы Приконтактовых тел, включая Больничную залежь. Представляет интерес информация о положении поверхности, отделяющей прикорневую зону рудных тел от главной продуктивной части рудных тел. На проекции хорошо видно, что эта поверхность представляет сложную извилистую линию, в целом погружающуюся от Больничной рудной залежи на юго-запад. На отрезке Приконтактового рудного тела №3 она, по всей видимости, субпараллельна подошве покрова вулканитов, распространенных в юго-западной части площади месторождения. Но, начиная приблизительно от Пятого Приконтактового тела, эта поверхность весьма круто воздымается. На участке Светлый Отвод она, по-видимому, располагается на горизонте +75 м или даже выше.

Подчеркнем, что выявленная закономерная связь масштабов зональности и размеров рудных тел, характерна и для других объектов Дальнегорского района. Так, по устному сообщению Л.Н. Хетчикова, на месторождении Первый Советский в объеме одного мелкого рудного тела им наблюдалась смена (снизу вверх) существенно сфалеритовых серебро-висмутовых руд на существенно галенитовые сереброносные руды в диапазоне первых десятков метров.

ГЛАВА 5

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ТИПОМОРФНЫХ МИНЕРАЛОВ СКАРНОВО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЭТАПА МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

5.1. Типоморфные минералы скарново-силикатной ассоциации

5.1.1. Ильваит

Ильваит сравнительно широко распространен в скарново-полиметаллических месторождениях Дальнегорского рудного района. Результаты исследований его химического состава, оптических и физических свойств опубликованы в работах И.Ф. Григорьева (1936), Н.В. Белова и В.И. Макеевой (1954), Л.Н. Хетчикова (1956), Н.Н. Мозговой и Ю.С. Бородаева (1965), Л.Н. Хетчикова и В.В. Раткина (1999). Благодаря детальному изучению Партизанского месторождения, и в первую очередь, Второго Приконтактного тела и Больничной залежи, авторами получены новые данные по минералогии ильваита, выявлены отличительные особенности его химического состава, закономерности его пространственного распределения, некоторые физико-химические параметры среды его образования.

Заметные скопления ильваита на Партизанском месторождении приурочены лишь к крупным, прослеживающимся на большую глубину телам Приконтактной группы и к Больничной залежи, локализованным вдоль контакта протяженной глыбы известняков и меловых терригенных отложений. В мелких рудных телах, приуроченных к небольшим глыбам известняков, а также во всех скарновых телах или их участках, образованных замещением алюмосиликатных пород, ильваит отсутствует.

В рудных телах Приконтактной группы основные концентрации ильваита сосредоточены в их корневых частях. По направлению к поверхности его количество заметно сокращается, преобладающим в составе скарнов становится геденбергит, а ильваит уже относится к второстепенным минералам. Выделяются две генерации ильваита: ранний ильваит (I) встречается в виде зернистых скоплений и мелкокристаллических агрегатов в геденбергитовом и гранат-геденбергитовом скарне, а поздний ильваит (II) образует скопления призматических кристалликов (0,5-2 см по длинной оси) в мелких продушинах в тесной ассоциации с кварцем и кальцитом.

В Больничной рудной залежи ильваит встречается на всем ее протяжении по вертикали (более 400 м) и наряду с геденбергитом является наиболее распространенным минералом скарнов. Ранняя генерация ильваита (I) образует зернистые мономинеральные скопления, приуроченные, как правило, к приконтактной части рудного тела и известняков; на удалении от известняков картируются гранат-ильваитовые скопления с пятнистыми обособлениями геденбергита. В Больничной рудной залежи, в отличие от известных во многих регионах скарнов, ильваит относится к наиболее ранним минералам; позднее его кристалли-

зуются гранат и геденбергит. Характерной чертой скарновой ассоциации Больничной залежи является обилие флюорита среди гранат-ильваитовых агрегатов. Флюорит кристаллизовался вслед за основной частью ильваита и граната, вероятно, одновременно с геденбергитом. После флюорита и геденбергита происходила кристаллизация ильваита поздней генерации (ильваит II). В отличие от ильваита I, он образует в геденбергитовом скарне агрегатные скопления в тесном сростании не с гранатом, а с кварцем и кальцитом, являющимися одними из поздних минералов.

Химический состав ильваита из разных рудных тел Партизанского месторождения изучен с различной степенью детальности. Более детально изучен состав ильваита Больничной рудной залежи. Монофракции и отдельные зерна ильваита, отобранного с различных уровней глубинности, были проанализированы методом мокрой химии (14 анализов) и на электронном зонде (5 анализов) (табл. 2). Состав ильваита Второго Приконтактного тела изучен только электронно-зондовым методом (табл. 3).

Как видно из таблицы 2, для ильваита Партизанского месторождения характерна довольно широкая изменчивость состава. Значительнее других компонентов варьируют содержания окислов железа и марганца. По сравнению с теоретическим составом чисто железистого ильваита (Бетехтин, 1950), дальнегорский ильваит содержит заметно меньшее количество окислов железа, при постоянно более высоких содержаниях FeO по сравнению с Fe₂O₃.

Ильваит всех проанализированных образцов относится к Mn разностям, причем содержание MnO в разных пробах колеблется в пределах: от 2,60 до 8,09%. Исследования ильваита с разных уровней глубинности Больничной залежи не выявили каких-либо закономерностей в изменении содержания MnO по вертикали. Отмечается только, что более высокие концентрации MnO чаще свойственны для ильваита II, что характерно и для Второго Приконтактного тела (табл. 3).

Микрорентгеноспектральные анализы (табл. 2, 3) подтверждают сделанное выше заключение о более низком содержании FeO_{общ.} в дальнегорском ильваите по сравнению с железистой разностью этого минерала и весьма заметные колебания в содержаниях железа и, особенно, марганца в рядом расположенных и одновременно образованных зернах ильваита. Анализ центральных и периферических частей зерен ильваита показал, что его состав меняется даже в пределах одного зерна. В периферических частях зерен уменьшается содержание марганца и увеличивается количество железа.

Ильваиты Больничной рудной залежи были исследованы также на содержание в них элементов-примесей (табл. 4). Обращают на себя внимание значительные колебания в содержании Sn в изученных пробах: от 5 до 150 г/т.

Из числа других элементов-примесей в ильваите обнаружены небольшие количества ванадия и циркония. В единичных пробах установлен никель (8-10 г/т) и скандий (8-10 г/т). Примеси меди и цинка, вероятнее всего, обусловлены микровключениями сфалерита и халькопирита.

Рентгеновское изучение ильваита Партизанского месторождения не выявило сколько-нибудь существенных отклонений его структуры от стандарта.

Таблица 2

Химический состав ильваита из скарнов Больничной рудной залежи, мас. %

№ п/п	№ обр.	Гор-т (м)	Анализируемый материал	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	FeO _{общ}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁺	П.П.П.	Сумма
1	1117	+ 180	Ильваит II (в ассоциации с кварцем и кальцитом), вал	29,15	0,08	0,47	22,36	26,02	н.о.	7,89	–	11,15	0,02	0,01	2,61	–	99,76
2	1109	+ 160	Ильваит II (в ассоциации с кварцем и кальцитом), вал	28,60	0,08	0,50	24,34	22,84	н.о.	6,77	сл.	12,62	0,01	0,01	3,67	–	99,44
3	1139	+ 145	Ильваит I; гранат-геденбергитовый скарн; монофракция, вал	29,15	0,09	0,38	24,42	23,02	н.о.	7,85	сл.	11,79	0,02	сл.	2,94	–	99,66
4	1070			29,60	0,08	0,49	27,78	21,65	н.о.	4,84	сл.	12,87	сл.	сл.	2,52	–	99,83
5	1095			29,90	0,07	0,38	23,25	25,82	н.о.	5,82	сл.	11,92	0,02	0,01	2,49	–	99,68
6	1098a			29,10	0,08	0,47	27,18	22,90	н.о.	5,41	сл.	12,25	сл.	сл.	2,21	–	99,60
7	1138			29,00	0,06	0,81	24,68	25,62	н.о.	3,49	сл.	13,42	сл.	0,01	2,49	–	99,58
8	1140		Ильваит II, вал	28,25	0,04	0,18	18,5	27,15	н.о.	8,09	0,07	12,63	–	–	2,04	2,76	99,71
9	1134		Ильваит I; гранат-геденбергитовый скарн, вал	30,70	0,10	0,69	20,21	23,04	н.о.	5,79	сл.	15,92	0,04	0,07	2,99	–	99,55
10	529/3			29,58	0,01	0,84	19,01	30,04	н.о.	3,29	0,07	13,66	–	–	2,03	1,07	99,60
11	529/12			30,25	0,01	0,40	21,48	27,82	н.о.	5,08	0,04	12,79	–	–	1,86	0,4	100,13
12	529/9	+ 75	Зерна ильваита I в гранате, центр зерна	29,57	0,02	0,64	н.о.	н.о.	46,88	3,88	0,05	13,48	–	н.о.	н.о.	н.о.	94,52
13			Край зерна	29,06	–	0,23	н.о.	н.о.	49,02	2,60	0,04	13,50	–	н.о.	н.о.	н.о.	94,45
14			Центр другого зерна	30,14	–	–	н.о.	н.о.	45,52	5,88	–	13,76	–	н.о.	н.о.	н.о.	95,30
15			Край другого зерна	29,96	–	0,05	н.о.	н.о.	46,51	4,46	–	13,52	–	н.о.	н.о.	н.о.	94,50
16	614/4	+ 5	Ильваит I, центр	29,43	0,01	0,36	н.о.	н.о.	47,49	3,55	0,04	13,56	–	н.о.	н.о.	н.о.	94,44
17	1092	-135	Ильваит I, вал	29,50	0,08	0,55	20,32	28,51	н.о.	4,36	сл.	13,10	–	–	3,26	–	99,68
18	1093			29,20	0,08	0,63	24,93	24,83	н.о.	3,71	сл.	12,82	сл.	сл.	3,45	–	99,65
19	1097			Ильваит II, вал	29,20	0,03	1,17	17,00	25,39	н.о.	7,13	0,09	13,46	–	–	2,00	3,00

Примечание. Полные химические анализы (1-11, 15-17) выполнены в ДВГИ ДВО РАН (аналитики –С.П. Баталова, Т.В. Бортина). Рентгеноспектральные анализы (12-14) выполнены на микроанализаторе «Самебах» в ИВ ДВО РАН (аналитик – В.М. Чубаров). Прочерк – не обнаружено, н.о. – не определялось, сл. – следы.

Таблица 3

Состав ильваита из скарнов Второго Приконтактового тела (гор. -135 м), мас.%

№ обр.	Анализируемый материал	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO _{общ}	MnO	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	Сумма
571/1	Ильваит I									
	в ассоциации с геденбергитом	28,71	0,02	0,58	45,99	4,72	13,35	0,05	0,02	93,44
	и андрадитом	28,33	0,05	0,45	47,22	3,72	13,10	0,06	0,03	92,96
571/13	Ильваит II									
	в ассоциации с кварцем	29,20	0,03	1,17	42,59	7,13	13,46	0,09	0,02	93,69
	и кальцитом	28,25	0,04	0,18	45,65	8,09	10,63	0,07	0,05	92,96

Примечание. Анализы выполнены на микроанализаторе «Самебах» (аналитик – В. М. Чубаров, ИВ ДВО РАН).

Таблица 4

Содержание элементов-примесей в минералах скарново-силикатной ассоциации Больничной залежи (в г/т)

№ п/п	№ обр.	Гор-т (м)	Минерал	Co	Ni	V	Zr	Sc	Sn	Cu	Zn
1	1139	+145 м	Ильваит	–	10	12	90	10	5	57	200
2	529/3	+75 м		–	–	60	69	–	150	72	300
3	529/12			–	–	32	71	–	6	52	300
4	963	-135 м		–	–	38	71	–	17	18	–
5	967			7	–	30	55	–	77	–	300
6	976			–	8	43	67	8	68	–	300
7	529/7	+75 м	Гранат	–	–	18	115	6	26	34	200
8	563/56			–	12	63	70	6	16	48	–
9	563/8			–	6	30	38	2	32	63	–
10	614/4	+5 м	–	5	25	63	5	45	22	–	
11	529/5	+75 м	Геденбергит	–	14	29	40	4	29	47	200
12	529/7			–	10	26	60	6	8	30	–
13	529/12			–	10	22	40	4	13	30	–
14	515/6			-135 м	–	10	19	44	–	24	40

Примечание. Анализы выполнены количественным спектральным методом (аналитики – Т.В. Сверкунова, Т.К. Бабова, ДВГИ ДВО РАН). Прочерк – не обнаружено.

Так, на рентгенограммах ильваита к числу главных линий относятся: 2,825; 2,696; 2,169; 1,626; 1,463; 1,284. Кроме того, для позднего ильваита Второго Приконтактного тела были рассчитаны параметры элементарной ячейки: $a=8,733 \text{ \AA}$; $b=13,029 \text{ \AA}$; $c=5,844 \text{ \AA}$.

5.1.2. Гранат

Тесная ассоциация граната с ильваитом и обилие мелких включений раннего ильваита, приуроченных исключительно к ядерной части кристаллов граната (рис. 13 А) в скарнах Больничной залежи, свидетельствуют, что гранат непосредственно сменял ильваит I при формировании скарново-силикатной ассоциации. Местами гранат в скарнах Больничной рудной залежи формирует и мономинеральные скопления.

Наиболее характерной чертой граната Больничной залежи является его зональное строение. Центральная (ядерная) часть кристаллов, где концентрируются включения ильваита, как правило, относительно однородна и изотропна, а анизотропная периферия имеет тонкополосчатое строение. Изучение на микроанализаторе показало, что изотропное ядро кристаллов сложено андрадитом, а по периферии гранат обогащается гроссуляровой составляющей. При этом происходит чередование полос в большей или меньшей степени обогащенных алюминием (табл. 5, рис. 13 Б, В). Согласно качественным оценкам, проведенным на энергодисперсионной рентгеноспектральной системе «Кевех», отдельные тонкие полосы (шириной 2-5 мкм) из периферической части кристаллов сложены иногда нацело гроссуляром, но большей частью содержание Al_2O_3 не превышает 5-10 %.

В целом же, так же, как и в случае с ильваитом, в Больничной рудной залежи при отчетливо выраженной зональности отдельных кристаллов, отсутствует зональность состава гранатов по вертикали скарнового тела (табл. 5). Исключение составляет гранат с горизонта -200 м, ядерная часть которого незначительно обогащена алюминием.

Рентгеноструктурные исследования граната показывают, что по кристаллоструктуре он не отличается от андрадитового стандарта (табл. 6). Параметр элементарной ячейки граната составляет 12,054-12,056 \AA .

Для граната Больничной рудной залежи характерно присутствие никеля (до 12 г/т), ванадия (18-63 г/т), циркония (38-115 г/т), скандия (2-6 г/т), олова (16-45 г/т). Присутствие примесей меди и цинка можно связывать с включениями сульфидов в гранате (табл. 4). Гранат из Приконтактной группы скарново-рудных тел детально не изучался.

5.1.3. Геденбергит

Геденбергит является одним из самых распространенных скарновых минералов Партизанского месторождения. Он слагает мономинеральные агрегаты, формирует лучистые и мелкокристаллические скопления среди ильваита (рис. 13 Г), гнездообразные обособления в гранат-ильваитовом и флюорит-гранат-ильваитовом агрегатах.

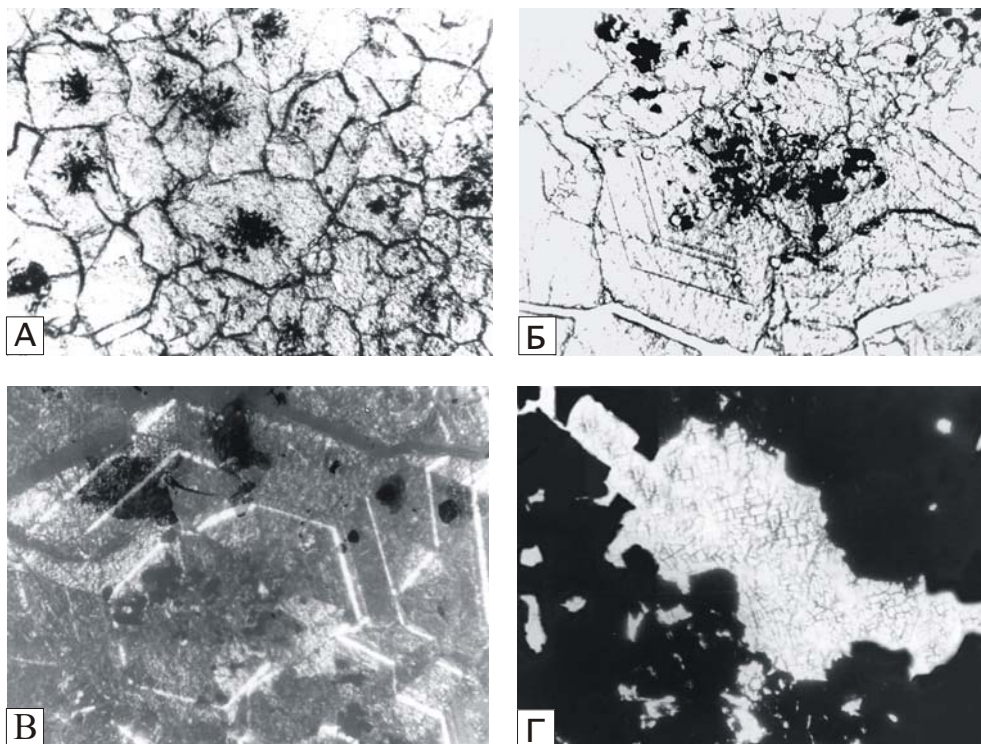


Рис. 13. Характер выделений минералов ранней скарново-силикатной ассоциации из скарнов Больничной рудной залежи (I скарново-полиметаллический этап)

А – мелкозернистые агрегаты ильваита (черное), локализованные в центральной части кристаллов граната. Шлиф 529/7; параллельные николи. Увел. 25. **Б, В** – кристаллы зонального граната: изотропное ядро – андрадит (с включениями ильваита), периферическая часть – гроссуляр. Шлиф 529/7; параллельные (Б) и скрещенные (В) николи. Увел. 75; **Г** – гнездовидное выделение геденбергита среди ильваита (черное) Шлиф 529/6; параллельные николи. Увел. 25

Fig. 13. Patterns of mineral intergrowths from the early skarn-silicate assemblage, the Bol'nichny ore lode (base-metal skarn stage I)

A – fine-grained aggregate of ilvaite (black) occupying the central portion of garnet crystals; sample 529/7, parallel polars, magn. 25; **Б, В** – zoned garnet crystals: isotropic core is andradite (with ilvaite inclusions), peripheric portion is grossular; sample 529/7, parallel and crossed polars, magn. 75; **Г** – a cluster of hedenbergite grains in ilvaite matrix (black); sample 529/6, parallel polars, magn. 25

По данным химического и электронно-зондового анализов, в пределах всего объема Больничной залежи геденбергит практически однороден. В составе геденбергита отчетливо преобладает собственно геденбергитовая составляющая. Содержания магния обычно не превышают 1 мас.%, а содержания марганца варьируют в узком пределе 2-4 мас.% (табл. 7).

Таблица 5

Химический состав граната из скарнов Больничной рудной залежи, мас.%

Горизонт (м)	+145		+75				+5		-200
№ обр.	544/4		529/1		529/2		614/4		Скв. 11511
№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Точка анализа	центр	край	центр	край	центр	край	центр	край	центр
SiO ₂	32,02	33,73	33,93	34,37	33,88	34,89	32,53	33,73	33,01
TiO ₂	0,01	0,01	0,02	–	–	–	0,01	–	0,04
Al ₂ O ₃	0,09	5,73	0,29	1,35	0,39	3,42	0,31	5,73	0,87
Fe ₂ O ₃	30,02	22,14	30,33	29,07	30,07	26,12	29,67	22,14	28,92
FeO	0,88	0,39	0,25	0,16	0,17	–	0,67	0,39	0,80
MnO	0,26	0,43	0,32	0,44	0,38	0,30	0,39	0,43	0,24
MgO	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	–	0,02	0,02	0,02
CaO	32,79	33,47	32,78	33,15	32,61	33,69	32,59	33,47	32,28
Cr ₂ O ₃	0,01	0,03	0,01	–	0,01	0,03	0,03	0,03	–
Сумма	96,09	95,94	97,95	98,55	97,53	98,45	96,31	95,94	96,17

Кристаллохимические коэффициенты ионов, рассчитанные по части кислорода

Si	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Ti	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Al	0.03	0.57	0.03	0.13	0.04	0.34	0.03	0.57	0.09
Fe ³⁺	1.92	1.39	1.95	1.84	1.94	1.64	1.92	1.39	1.88
Fe ²⁺	0.05	0.03	0.02	0.01	0.01	0.0	0.05	0.03	0.06
Mn	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03
Mg	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ca	3.01	3.01	3.00	2.99	2.99	3.01	3.00	3.00	2.98
Сумма	8.00	8.02	8.02	8.00	8.01	8.01	8.03	8.02	8.03

Минимальный состав граната

Анрадит	99,5	70,9	98,5	93,4	98,0	82,8	98,5	70,9	95,4
Гроссуляр	0,3	27,3	1,0	5,6	1,3	16,6	0,9	27,3	3,1
Альмандин и Спессаргин	0,2	1,8	0,5	1,0	0,7	0,6	0,6	1,8	1,5

Примечание. Анализы выполнены на электронном микроанализаторе «Самебах» (аналитик – В.М. Чубаров, ИВ ДВО РАН). Прочерк – не обнаружено.

Таблица 6

**Рентгенографическая характеристика граната из скарнов
Больничной залежи (гор. + 75 м)**

Изученный образец 529/7			Эталон граната*		
№	I	d/n	I	d/n	hkl
1	4	4,39	3	4,26	220
2	8	3,002	8	3,01	400
3	10	2,688	10	2,693	420
4	3	2,562	2	2,567	332
5	8	2,453	8	2,458	422
6	5	2,359	4	2,361	431
7	5	2,196	4	2,198	521
8	7	1,951	6	1,953	611
9	3	1,903	5	1,904	620
10	3	1,738	4	1,738	444
11	8	1,671	8	1,670	640
12	10	1,607	10	1,609	642
13	3	1,505	5	1,505	800
14	4	1,347	8	1,346	840
15	4	1,315	9	1,314	842
16	3	1,285	8	1,284	664
17	2	1,216	6	1,216	853

Примечание. Излучение – Co_{α} , 25 kv x 30 ма; * - справочные данные, (аналитик – Т. Б. Афанасьева, ДВГИ ДВО РАН).

Рассчитанные по результатам рентгеноструктурного анализа параметры элементарной ячейки геденбергита из скарнов Больничной рудной залежи составляют: $a=9.85 \text{ \AA}$; $b=9.02 \text{ \AA}$; $c=5.26 \text{ \AA}$; $\beta=104^{\circ}30'$.

Данные о содержании элементов-примесей в геденбергите Больничной рудной залежи представлены в таблице 4.

В отличие от Больничной залежи состав геденбергита скарнов Второго Приконтактного рудного тела заметно варьирует, при этом отчетливо проявляются закономерные изменения его состава в вертикальном сечении колонны скарнов (табл. 8). В корневой части колонны геденбергит, ассоциированный здесь с ильваитом и андрадитом, аналогичен геденбергиту Больничной рудной залежи и характеризуется наименьшими содержаниями марганца и наибольшими содержаниями железа: геденбергитовый минал обычно превышает 80 %.

По восстанию скарново-рудных тел железистость геденбергита постепенно убывает до 51 мас. % (горизонт +215 м), но отчетливо растет в нем концентрация марганца от 3 мас.% (горизонт -135 м) до 12 мас.% (горизонт +145 м) (табл.8).

Таблица 7

Химический состав геденбергита из скарнов Больничной залежи, мас.%

Горизонт (м)	+160	+145				+75			+5	-135
№ обр.	1102	1095	1070	1098	544/4	529/12	529/9	529/9	614/6	1092
№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	11
SiO ₂	47,80	45,70	51,05	50,20	46,80	48,23	48,56	47,93	47,10	49,25
TiO ₂	0,08	0,07	0,08	0,10	0,02	0,03	0,02	0,10	0,02	0,08
Al ₂ O ₃	0,40	0,48	0,34	0,44	0,08	0,50	0,08	0,14	0,06	0,54
Fe ₂ O ₃	4,47	6,20	9,42	4,15	н.о.	2,50	н.о.	н.о.	н.о.	5,32
FeO	17,38	18,90	13,90	16,88	н.о.	20,88	н.о.	н.о.	н.о.	19,90
FeO _{ii}	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	23,75	н.о.	26,21	25,62	24,51	н.о.
MnO	3,84	3,58	3,06	3,47	3,52	3,08	1,83	1,80	2,91	3,31
MgO	0,98	0,09	0,10	0,41	0,53	0,26	0,19	0,22	0,27	0,77
CaO	22,27	22,34	20,10	20,68	22,74	22,66	22,43	22,72	21,81	18,87
Na ₂ O	0,09	0,10	0,13	0,11	–	0,11	–	0,03	0,01	0,22
K ₂ O	0,01	–	0,01	0,02	н.о.	0,01	н.о.	н.о.	н.о.	0,01
Cr ₂ O ₃	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0,04	н.о.	0,02	0,02	–	н.о.
H ₂ O ⁺	2,54	2,06	1,51	3,27	н.о.	1,98	н.о.	н.о.	н.о.	3,27
Сумма	99,86	99,52	99,70	99,73	97,48	100,20	99,35	98,58	96,69	101,54

Кристаллохимические коэффициенты ионов, рассчитанные на 6 атомов кислорода

Si	1,98	1,93	2,05	2,06		2,00				2,02
Al	0,02	0,02	0,02	0,02		0,02				0,03
Fe ²⁺	0,60	0,67	0,46	0,58		0,72				0,68
Fe ³⁺	0,14	0,20	0,28	0,13		0,08				0,16
Mn	0,13	0,13	0,10	0,12		0,11				0,11
Mg	0,06	0,01	0,01	0,03		0,02				0,05
Ca	0,99	1,01	0,87	0,91		1,00				0,83
Na	0,01	0,01	0,01	0,01		0,01				0,02
Сумма	3,93	3,98	3,80	3,86		3,96				3,90

Минеральный состав геденбергита

Геденбергит	81,9	87,3	88,1	84,5	85,4	87,5	92,8	92,7	88,5	86,1
Йохансенит	14,4	12,4	11,5	13,9	12,7	11,5	6,5	6,5	10,5	11,3
Диопсид	3,7	0,3	0,4	1,6	1,9	1,0	0,7	0,8	1,0	2,6

Примечание. Анализы 1-4, 6, 11 выполнены в ДВГИ ДВО РАН методом полного химического анализа монофракций (аналитики – С.П. Баталова, Т.В. Бортина); анализы 5, 7-10 выполнены локальным рентгеноспектральным методом на микроанализаторе “Самбах” в ИВ ДВО РАН (аналитик – В.М. Чубаров). н.о. – не определялся; прочерк – не обнаружено.

Таблица 8

Вариации химического состава, параметров кристаллической решетки и мессбауэровских характеристик геденбергита в вертикальном разрезе Второго Приконтактового рудного тела

№ обр.	Горизонт (м)	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	Cr ₂ O ₃	Сумма	Минимальный состав геденбергита			Параметры элементарной ячейки			Мессбауэровский спектр
												Hed	Jo	Di	a _o	b _o	c _o	Fe ³⁺ /ΣFe (%)
571/1	-135	46,56	0,01	0,63	23,77	3,30	0,58	21,81	0,01	0,00	96,67	84	12	4	9,8453	9,0318	5,2801	14
566/2	+5	47,90	0,0	0,40	17,49	7,06	2,34	23,09	0,01	0,02	98,31	60,6	25,3	14,1	9,8487	9,0346	5,2769	11
539/4	+145	47,89	0,02	0,49	14,57	12,15	0,55	22,02	0,0	0,02	97,71	52,6	44,3	3,1	9,8814	9,0630	5,2915	7
612/2	+215	48,55	0,02	0,16	14,73	10,64	1,71	22,30	0,0	0,03	98,14	51,5	37,4	11,1	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.

Примечание. Анализы выполнены на электронном микроанализаторе “Самбах” (аналитик – В.М. Чубаров, ИВ ДВО РАН); рентгено структурные исследования проведены на “ДРОН-3” (аналитик – Т.Б. Афанасьева, ДВГИ ДВО РАН); мессбауэровские исследования проведены на “ЯГРС-4” (аналитик – М.И. Патук; ДВГИ ДВО РАН); н.о. – не определялся.

По данным химического и электронно-зондового анализов, в пределах всего объема Больничной залежи геденбергит практически однороден. В составе геденбергита отчетливо преобладает собственно геденбергитовая составляющая. Содержания магния обычно не превышают 1 мас.%, а содержания марганца варьируют в узком пределе 2-4 мас.% (табл. 7).

По нашим представлениям, слабая изменчивость состава силикатов по вертикали в Больничной залежи объясняется особенностями процесса ее формирования. По всей видимости, более высокая интенсивность циркуляции гидротерм в крупных трещинных структурах обеспечивала более стабильные РТХ- условия и, как следствие, более низкие значения температурного градиента, т.е. более благоприятные условия для выравнивания составов кристаллизующихся минералов.

5.2. Типоморфные минералы продуктивной галенит-сфалеритовой ассоциации

5.2.1. Сфалерит

Сфалерит – главный рудообразующий сульфид всех скарново-полиметаллических месторождений Дальнегорского рудного района, включая и Партизанское месторождение. Его состав и свойства изучались в предыдущие годы многими исследователями (Радкевич и др., 1960; Кокорин и др., 1987; Коренева и др., 1987; Шадлун и др., 1987; Пустов, 1990 и др.). Проведенное авторами минералого-геохимическое изучение сфалерита Партизанского месторождения позволило дополнить данные по его химизму и выявить некоторые новые зависимости между его составом и условиями отложения.

В работе представлены результаты исследования особенностей химического состава сфалерита, отобранного с различных уровней глубинности Партизанского месторождения. Наиболее детальное изучение распределения примесных элементов в сфалерите проведено на примере двух рудных тел, прослеживающихся на большую глубину – (1) Второго Приконтактного тела с наиболее контрастной вертикальной минералого-геохимической зональностью и (2) Больничной залежи, своеобразие которой состоит в том, что она характеризуется наиболее слабой вертикальной изменчивостью и низкими значениями градиентов всех свойств.

Состав сфалерита определялся микрорентгеноспектральным анализом (микроанализаторы «Самебах» и "JXA-5A"), с помощью которого сделано более сотни замеров на участках зерен, не содержащих микровключений других минералов. Электронно-зондовые определения были дополнены данными количественного спектрального анализа монофракций сфалерита.

Состав сфалерита. Как известно, структура сфалерита обладает большой изоморфной емкостью в отношении ряда металлов. Особенно высокие концентрации характерны для таких примесей, как железо, кадмий, марганец.

а) Железистость. Анализ данных по химическому составу сфалеритов из продуктивной галенит-сфалеритовой ассоциации показал, что для него характерны сравнительно широкие вариации содержания железа в зависимости как от конкретных рудных тел, так и от уровня глубинности в пределах отдельно взятого тела. Кроме того, многие кристаллические зерна сфалерита обнаруживают зональное распределение примесей железа от центра к периферии.

Наиболее высокожелезистые сфалериты установлены во Втором Приконтактовом теле, характеризующимся и наиболее широким диапазоном колебаний железистости: от 1,26 до 8,50 мас.%. Сфалерит из Четвертого Промежуточного рудного тела обладает заметно меньшей железистостью. Здесь только в единичных образцах содержание железа превышает 3 мас.%, а обычно предел колебаний железистости не велик. В сфалеритах Больничной залежи железистость варьирует от 1,0 до 7,65 мас.%.

В большинстве случаев сфалерит с наименьшей железистостью распространен в прикорневых зонах рудных тел. По восстанию тел содержание железа в сфалерите постепенно увеличивается, достигая максимума на самых высоких горизонтах. В некоторых рудных телах подобные изменения состава сфалерита по вертикали проявлены весьма отчетливо, а в других менее заметно. К числу рудных тел с отчетливо проявленной зональностью по содержанию железа в сфалерите, по данным электронно-зондового анализа, относится Второе Приконтактовое тело (табл. 9). Это подтверждается и результатами количественного спектрального анализа монофракций сфалерита, отобранных с различных горизонтов этого тела. Сфалерит продуктивной галенит-сфалеритовой ассоциации из прикорневой зоны (гор. -135 м) в среднем содержит всего 2 мас.% железа. На более высоких горизонтах содержание Fe в сфалерите продуктивной ассоциации заметно выше: на горизонте +5 м оно составляет 3,5 мас.%, а на горизонте +145 м – 4,8 мас.% (табл. 10).

Менее показательно увеличение железистости сфалерита по мере приближения к поверхности в Четвертом Промежуточном теле. К сожалению, были проанализированы в основном только центральные части зерен сфалерита. Тем не менее, судя по микронзондовым определениям концентрации железа в центральных частях зерен, и здесь выявлена некоторая тенденция увеличения железистости сфалерита по восстанию рудного тела. Так, среднее содержание железа в центре зерен сфалерита на горизонте +5 м составляет 1,66 мас.%, а на горизонте +285 м – 2,07 мас.%.

По данным количественного спектрального анализа монофракций сфалерита из Больничной рудной залежи, колебание средних показателей его железистости здесь менее значительно. О зональности состава сфалерита по уровню его железистости здесь судить затруднительно, так как его средняя железистость на горизонте +75 м составляет 3,7 мас.%, а на горизонте -135 м – 4,3 мас.% (табл. 11).

Общей особенностью сфалеритов месторождения является изменение их железистости в процессе роста отдельных зерен. Обычно центральные части зерен содержат на 2-4 % железа меньше, чем их периферия (табл. 9, 11). При этом на фоне увеличивающейся железистости сфалерита по восстанию рудных тел

Таблица 9

Химический состав сфалерита продуктивной ассоциации Второго Приконтактового и Четвертого Промежуточного рудных тел. Данные локального рентгеноспектрального анализа в аншлифах, мас.%

№ п/п	№ обр.	Гор-т (м)	Геологическое положение и тип руды	Точка анализа зерна	Zn	S	Fe	Cd	Mn	Сумма
Второе Приконтактовое рудное тело										
1	536/2	+ 285	Верхняя часть рудного тела Pb/Zn > 1,0	Центр	58,90	33,50	7,30	0,60	0,20	100,30
2				Край	56,30	33,30	8,50	0,40	0,50	99,00
3	612/1	+ 215		Центр	61,50	33,60	4,80	0,40	0,30	100,60
4				Край	59,60	33,70	5,40	0,30	0,40	99,40
Средние содержания Fe, Cd, Mn:							6,50	0,43	0,35	
5	539/5	+ 145	Средняя часть рудного тела Pb/Zn ~ 0,8	Центр	64,12	33,34	2,07	0,32	0,05	99,90
6				Край	61,70	33,25	3,81	0,39	0,23	99,38
7	549/1	+ 75		Центр	63,80	33,60	2,70	0,20	0,20	100,50
8				Край	61,60	33,20	4,30	0,40	0,10	99,60
9	566/1	+5		Центр	60,10	33,80	5,70	0,30	0,20	100,10
10				Край	61,30	33,50	4,60	0,20	0,30	99,90
Средние содержания Fe, Cd, Mn:							3,86	0,30	0,18	
11	571/4	- 135	Прикорневая часть рудного тела Pb/Zn < 0,5	Центр	63,91	32,83	2,93	0,12	0,08	99,87
12	«			Край	63,93	32,71	3,09	0,06	0,08	99,87
13	571/10			Центр	64,40	33,36	2,58	0,20	0,07	100,61
14	«			Край	63,39	33,24	2,84	0,17	0,13	99,77
15	571/1			Центр	63,94	33,47	2,22	0,21	0,08	99,92
16	«			Край	63,86	33,63	2,37	0,22	0,06	100,14
Средние содержания Fe, Cd, Mn:							2,67	0,16	0,08	

Продолжение таблицы 9

№ п/п	№ обр.	Гор-т (м)	Геологическое положение и тип руды	Точка анализа	Zn	S	Fe	Cd	Mn	Сумма
Четвертое Промежуточное рудное тело										
17	284/1	+ 285	Верхняя часть рудного тела Pb/Zn ~ 1,0	Центр	64,21	32,43	2,13	0,21	0,13	99,11
18				Центр	64,03	32,49	2,16	0,33	0,12	99,13
19				Край	63,91	32,81	2,59	0,22	0,18	99,71
20	284/2			Центр	64,54	32,55	1,92	0,29	0,11	99,41
21				Край	63,96	32,29	2,64	0,25	0,19	99,33
Средние содержания Fe, Cd, Mn в центральной части зерен сфалерита:							2,07	0,28	0,12	
22	493/4	+145	Средняя часть рудного тела Pb/Zn ~ 0,8	Центр	64,63	32,26	1,53	0,37	0,19	98,98
23				Центр	64,94	32,37	1,68	0,33	0,16	99,48
24				Край	64,77	32,34	1,65	0,45	0,20	99,41
25	559/1	+ 75		Центр	64,67	32,32	1,59	0,18	0,10	99,86
26				Центр	64,58	32,52	1,61	0,15	0,05	98,91
27				Край	63,81	32,32	3,52	0,22	0,50	100,37
28	559/1-1			Центр	64,38	32,86	1,68	0,16	0,10	99,18
29				Центр	64,76	32,44	1,56	0,13	0,07	98,96
30	568/4	+ 5		Центр	65,13	32,47	1,58	0,38	0,13	99,69
31				Центр	64,12	32,56	2,11	0,23	0,11	99,13
32				Центр	65,01	32,14	1,66	0,35	0,11	99,27
33				Центр	64,88	32,51	1,61	0,40	0,12	99,52
34				Край	64,43	32,38	3,19	0,21	0,16	100,37
Средние содержания Fe, Cd, Mn в центральной части зерен сфалерита:							1,66	0,27	0,11	

Примечание. Анализы выполнены на электронном микроанализаторе «Самбах» (аналитик – В.М. Чубаров; ИВ ДВО РАН).
Прочерк – не обнаружено.

Таблица 10

**Содержание элементов-примесей в сфалерите из руд Второго Приконтактового тела и Больничной залежи.
Данные количественного спектрального анализа монофракций, мас.%**

№ п/п	№ обр.	Гор-т (м)	Геологическое положение и тип руды	In	Cd	Ga	Sb	Bi	Sn	Ag	As	Ni	Co	Mn	Fe
-------	--------	-----------	------------------------------------	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Второе Приконтактовое рудное тело

1	536/2	+ 285	Верхняя часть рудного тела Pb/Zn > 1,0 (совмещение 2-х этапов минерализации)	0,0018	0,22	0,009	–	–	0,0026	0,021	–	–	0,0049	0,070	4,8
2	612/1	+ 215		0,0015	0,23	0,0008	0,015	0,0005	0,0023	0,037	0,28	н.о.	н.о.	0,17	н.о.
3	539/5	+ 145	Средняя часть тела Pb/Zn ~ 0,8	0,0014	0,25	0,0005	–	–	0,0013	0,0074	–	–	0,0035	0,096	4,8
4	549/1	+ 75		0,0014	0,23	0,0004	–	–	0,0014	0,0095	0,28	–	0,0061	0,11	3,5
5	566/1	+ 5		0,0018	0,19	0,0005	–	–	–	0,013	0,18	0,0007	0,0060	0,10	3,5
6	571/4	- 135	Прикорневая часть тела Pb/Zn < 0,5	0,0064	0,19	0,0004	–	0,041	–	0,035	0,26	–	0,0038	0,18	2,0

Больничная рудная залежь

7	563/3	+ 75	Крупное тело; слабо выраженная вертикальная зональность Pb/Zn < 0,5	0,005	0,20	0,0004	–	0,021	0,01	0,039	–	–	0,0052	0,13	3,8
8	529/6			0,0021	0,21	0,0003	–	0,012	0,0067	0,017	0,35	–	–	0,045	3,6
9	1007	- 135		0,0036	0,21	–	–	0,021	0,0052	0,013	0,28	0,0086	0,0067	0,1	4,3

Примечание. Прочерк – не обнаружено; н.о. – элемент не определялся. (Аналитик – Т.В. Ланкова, ДВГИ ДВО РАН).

отмечается и вертикальная зональность в соотношении размеров (ширины) центральной части сфалеритовых зерен с низким, но обычно равномерным содержанием железа и периферической более железистой части. В прикорневых зонах рудных тел основной объем крупных зерен занимает центральная (т.е. низкожелезистая) часть (5-15 мм), окруженная только узкой (1-3 мм) каймой с повышенной железистостью. А на верхних уровнях, наоборот, мы наблюдаем узкое (1-3 мм) ядро со сравнительно низким содержанием железа, окруженное широкой (4-5 мм) зоной более железистого состава. И только в Больничной залежи зерна сфалерита с узкой железистой каймой распространены на верхних горизонтах залежи, а с широкой железистой периферией характерны для глубоких горизонтов.

б) Марганцовистость. Содержание марганца в сфалерите колеблется в сравнительно широких пределах: от 0,05 до 0,7 мас.%. Обычно наиболее железистые разности сфалерита отличаются и более высокой концентрацией марганца, и даже в пределах одного зерна сфалерита в сравнительно низкожелезистой центральной части его марганца содержится в 1,5-2 раза меньше, чем в его более железистой периферической зоне. В редких случаях эти соотношения обратные или марганец распределяется равномерно по площади зерна.

в) Содержание редких элементов. Давно известно о постоянной изоморфной примеси кадмия в сфалерите скарново-полиметаллических месторождений Дальнегорского района, в том числе и Партизанского месторождения (Шадлун, Добровольская, 1987; Добровольская, Балашова и др., 1993). Нами установлены некоторые неизвестные ранее закономерности в его распределении. Наиболее высокое содержание кадмия (0,6 мас.%) обнаружено в железистом сфалерите из верхней части Второго Приконтактного тела. В сфалерите Четвертого Промежуточного тела содержание кадмия колеблется в пределах 0,2-0,3 мас.%, но в некоторых образцах маложелезистого сфалерита (содержание железа 1,61-1,66 мас.%) концентрация кадмия, как по данным количественного спектрального, так и по данным локального микрорентгеноспектрального анализов, достигает 0,35-0,45 мас.%. В сфалерите Больничной залежи содержание кадмия не превышает 0,30 мас.%. Таким образом, отмечаются определенные различия по содержанию кадмия в сфалеритах разных рудных тел месторождения. Общей же закономерности по изменению содержания кадмия в сфалерите в процессе роста его зерен не установлено.

Концентрации олова в сфалерите из Второго Приконтактного тела, по данным количественного спектрального анализа, на верхних горизонтах составляют 0,0023-0,0026 мас.%, на средних горизонтах – двукратно меньшие количества: (0,0013-0,0014 мас.%), а в пробах из прикорневой зоны этого рудного тела олово вообще не установлено в пределах чувствительности метода. В сфалерите Больничной рудной залежи на горизонте + 75 м содержание олова в отдельных пробах достигает 0,01 мас.%, на горизонте -135 м оно не превышает 0,0052 мас.%.

В большинстве проанализированных проб сфалерита определены низкие концентрации индия (0,001-0,006 мас.%) и галлия (0,0003-0,0009 мас.%).

Таблица 11

Химический состав сфалерита из руд Больничной залежи по данным электронно-зондовых определений в аншлифах, мас. %

№ п/п	№ обр.	Горизонт (м)	Точка анализа в зерне	Zn	S	Fe	Cd	Mn	Bi	Te	Сумма
1	1116	+175	Центр	64,40	32,60	1,40	0,20	-	-	0,10	98,70
2	1113	+165		64,90	32,80	1,00	0,30	-	0,10	0,10	99,20
3	1105	+150		63,10	32,90	2,90	0,20	-	-	0,10	99,50
4	1070	+145		63,60	32,80	2,30	0,20	0,10	0,20	0,10	99,30
5	1076	+145		61,30	33,00	3,70	0,30	0,10	0,10	-	98,50
6	1081	+ 75		62,90	32,80	2,40	0,20	0,10	0,20	-	98,60
7	563/5			62,70	33,80	4,42	0,20	0,08	н.о.	н.о.	101,20
8		Край	60,30	33,76	6,35	0,16	0,11	н.о.	н.о.	100,68	
9	614/6	+ 5	Центр	62,62	33,18	3,86	0,07	0,06	н.о.	н.о.	99,79
10			Край	57,61	33,50	7,65	0,10	0,16	н.о.	н.о.	99,02
11	615/6	-135	Центр	61,75	33,09	4,77	0,20	0,03	н.о.	н.о.	99,84
12				61,60	32,71	4,81	0,22	0,09	н.о.	н.о.	99,43
13			Край	60,04	33,34	5,28	0,18	0,23	н.о.	н.о.	99,27

Примечание. Анализы 1-6 выполнены на микроанализаторе «JXA-5A» (аналитик – В.И. Сапин, ДВГИ ДВО РАН); анализы 7-13 – на микроанализаторе «Camebax» (аналитик – В.М. Чубаров, ИВ ДВО РАН). Прочерк — не обнаружено; н.о. – элемент не определялся.

Кроме того, количественным спектральным анализом в мономинеральных пробах сфалерита иногда определяются аномально высокие содержания серебра и висмута. Отмечаются следующие закономерности распределения этих элементов в сфалерите. Так, для Второго Приконтактного тела наиболее высокие концентрации серебра (0,021-0,037 мас.%) характерны для сфалерита из его верхней и прикорневой частей. На средних горизонтах характеризуемого рудного тела среднее содержание серебра в сфалерите не превышает 0,01 мас.%. Висмут в сфалерите из верхней и средней частей рудного тела не обнаружен в пределах чувствительности метода, зато в сфалерите из прикорневой части рудного тела его содержание достигает 0,041 мас.%. Установленные закономерности в распределении примесей Ag и Bi в сфалерите по вертикали вполне объяснимы, если учесть наличие большого количества микровростков Ag-Bi-содержащего галенита и собственно висмутовых минералов в сфалерите продуктивной ассоциации из прикорневой части рудного тела, как и обилие микровключений серебряных минералов поздней сульфосольно-галенит-халькопиритовой ассо-

циации в сфалерите с самого высокого горизонта (+ 285 м), где имело место пространственное совмещение разноэтапных минеральных агрегатов.

В сфалеритах Больничной рудной залежи (продуктивная галенит-сфалеритовая ассоциация) количественным спектральным анализом постоянно фиксируются переменные концентрации Ag (0,013-0,039 мас.%) и Bi (0,012-0,21 мас.%), обусловленные неравномерно распределенными микровключениями Ag-Bi-содержащего галенита и висмута самородного.

5.2.2. Галенит

Галенит, наряду со сфалеритом, является основным рудообразующим минералом Партизанского месторождения. В наибольших количествах он содержится в продуктивной галенит-сфалеритовой ассоциации раннего этапа, в меньшем объеме он отмечается в составе минеральных образований позднего серебро-сульфосольного этапа.

Многочисленные публикации, в которых приводятся сведения о химическом составе галенита, свидетельствуют, что он нередко содержит повышенные содержания таких элементов-примесей как: Bi, Ag, Te, Se, Sb, As, Tl, Cu, Zn, Cd и Hg. При этом качественный состав и уровень концентрации обнаруженных в нем примесей широко варьируют не только в зависимости от типа месторождения, но даже в пределах рудного тела одного месторождения. В галените полиметаллических месторождений в наиболее заметных концентрациях и наиболее часто встречаются три элемента: висмут, серебро и сурьма (Foord *et al.*, 1989). Особую важность при изучении комплексных руд представляют исследования форм нахождения висмута и серебра в галените – примесей, имеющих промышленное значение.

До середины 60-х годов прошлого века, когда аппаратура, обладающая высокой разрешающей способностью, еще не всегда была доступна для минералогических исследований, в публикациях имели место неполные или даже ошибочные выводы о формах нахождения примесей в галените. В настоящее время с помощью локального рентгеноспектрального электронно-зондового анализа, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии с микродифракцией и микроанализом, рентгенографического анализа, методов измерения различных физических характеристик стало возможным более объективное определение природы и уровня содержания элементов-примесей в галените.

Общеизвестны две основные формы вхождения примесей в галенит: изоморфная и механическая или минеральная. Механическая форма включает в себя как видимые включения ассоциированных с галенитом минералов, так и субмикроскопические (невидимые под оптическим микроскопом) минеральные включения, в том числе эпитаксиальные сростания галенита с сопутствующими минералами, выявляемые с помощью сканирующего электронного микроскопа (Свешникова, 2004). Исследования последних лет показали, что природа включений в галените и методы их изучения не ограничиваются вышеперечисленным. Например, для идентификации примесных атомов в структуре

минерала в последние годы стали с успехом применять EPR-спектроскопию (Costagliola *et al.*, 2003).

Несмотря на то, что большинство исследователей в настоящее время понимают, что в одном образце минерала могут одновременно присутствовать примеси различной природы, определение всех форм вхождения примесей в минерал и выявление их точного количественного соотношения до сих пор вызывают затруднения. Ниже приводится краткий обзор наиболее значимых публикаций, касающихся изучения форм нахождения примесей в галените.

О ФОРМАХ НАХОЖДЕНИЯ СЕРЕБРА, ВИСМУТА И СУРЬМЫ В ГАЛЕНИТЕ

Галенит, в котором присутствует более 0,5 вес. % структурных примесей других (кроме свинца) металлов, Eugene Foord (Foord *et al.*, 1989) предложил называть твердым раствором галенита (*galena solid solution*). Результаты одного из наиболее ранних исследований природного твердого раствора галенита представлены в работе Д.О. Онтоева с соавторами (Онтоев и др., 1960). Более поздние исследования образцов галенита из различных месторождений мира, выполненные уже с применением электронного зонда, подтвердили и уточнили ранние представления о существовании природных твердых растворов на основе галенита (Karup-Moller, 1973, 1977; Nash, 1975; Ненашева, 1975; Czamanske, Hall, 1976; Karup-Moller Makovicky, 1981; Foord *et al.*, 1985, 1988; Gaspar *et al.*, 1987).

Наиболее распространенным типом природных твердых растворов галенита является матильдитовый тип. Экспериментальные исследования системы Pb–Ag–Bi–S показали, что значительные концентрации одновременно Bi и Ag в галените обусловлены существованием высокотемпературной кубической модификации матильдита α -AgBiS₂, которая изоструктурна с галенитом и образует с ним при температуре выше 220°C полный твердый раствор (Van Hook, 1960; Wernick, 1960). В рассматриваемом случае имеет место гетеровалентный изоморфизм по схеме $2\text{Pb}^{2+} \leftarrow \text{Ag}^+ + \text{Bi}^{3+}$. А.А. Годовиков (1972) предложил даже специальное название для галенитов, содержащих изоморфные примеси серебра и висмута в эквивалентных количествах, отвечающих соотношению этих элементов в формуле матильдита, — матильдогалениты. О существовании в природе твердого раствора галенит–матильдит сообщается во многих публикациях (Онтоев и др., 1960; Craig, 1967; Foord, Shawe, 1989; Dobrev, 2002). Известные в природе мирмекитоподобные прорастания галенита и матильдита обычно связывают с распадом Ag, Bi-содержащего твердого раствора галенита при температуре ниже 215° (Foord, Shawe, 1989), иногда матильдит рассматривается как минеральная фаза, кристаллизующаяся близодновременно с галенитом (Shin, 2004).

Если в системе имеется заметная концентрация висмута при отсутствии серебра и сурьмы, возникает твердый раствор галенит-беегеритового типа. Исследование системы PbS–Bi₂S₃ показало, что в галените возможен изоморфизм по схеме $3\text{Pb}^{2+} \leftarrow 2\text{Bi}^{3+}$. В этом случае при компенсации зарядов происходит изменение числа атомов. Поскольку такой изоморфизм не является совершенным, а кристаллическая структура беегерита отличается от галенитовой, Bi-содержащий твердый раствор галенита при снижении температуры распадается с образованием мелких пластинчатых включений беегерита в галените.

Подобные микровключения беегерита наблюдались Д.О. Онтоевым (1960) в галените Букукинского месторождения. Согласно Д.О. Онтоеву, галенит-беегеритовый твердый раствор может проявляться либо самостоятельно, либо одновременно с галенит-матильдитовым с образованием сложного двойного твердого раствора.

Интересно отметить, что, по мнению Д.О. Онтоева, обнаруженные Л.Н. Хетчиковым (1958) мелкопластинчатые включения галеновисмутита в галените скарново-полиметаллического месторождения Верхнее, вероятнее всего, являются беегеритом. Это предположение аргументируется тем, что, во-первых, галеновисмутит и беегерит не различимы оптически, а, во-вторых, из всех известных сульфовисмутитов свинца системы $PbS-Bi_2S_3$ наиболее близко к галениту располагается беегерит.

Менее распространен в природе твердый раствор на основе галенита и миаргирита ($AgSbS_2$). Согласно экспериментальным данным (Amcoff, 1976), вершина сольвуса в системе $PbS-AgSbS_2$ соответствует составу $(PbS)_{0.75}(AgSbS_2)_{0.25}$, а растворимость $AgSbS_2$ в PbS составляет при $350^\circ C$ – 10 мол.%, при $300^\circ C$ – 4 мол.%, при $200^\circ C$ – менее 2 мол.%. По данным С.Н. Ненашевой (1975), при температуре ниже $400^\circ C$ непрерывный ряд твердых растворов системы $PbS-AgSbS_2$ распадается на ограниченные твердые растворы и две промежуточные фазы $Ag_3PbSb_3S_7$ и $AgPbSbS_3$ (фрейеслебенит). Экспериментальными исследованиями тройной системы $Ag_2S-Sb_2S_3-PbS$ в диапазоне $420-390^\circ C$ (Hoda, Chang, 1975; Amcoff, 1976) установлено наличие области совместного существования фрейеслебенита ($AgPbSbS_3$) и $Ag-Sb$ -содержащего твердого раствора галенита. Однако, присутствие включений фрейеслебенита в галените – явление очень редкое (Свешникова, 2004). Наиболее часто в природных образцах галенита отмечают микровключения диафорита ($Pb_2Ag_3Sb_3S_8$) (Czamanske, Hall, 1976; Laflamme, Cabri, 1986; Sharp, Buseck, 1993). Наличие метастабильного сольвуса диафорит-галенит и энергетическая выгодность появления диафорита в качестве продукта распада твердого раствора обсуждается в работе T.G. Sharp and P.R. Buseck (1993).

Представляется также возможным растворение в галените высокотемпературного псевдокубического арамайойта $Ag(Sb,Bi)_2S_2$ по схеме $2Pb^{2+} \leftarrow Ag^+ + (Sb^{3+}, Bi^{3+})$, обладающего близким к галениту параметром элементарной ячейки (Пароникян, 1967). В природе арамайойтовый тип твердых растворов галенита достаточно редок, так как это соединение при низких температурах претерпевает полиморфное превращение в триклинную модификацию.

Еще реже встречаются твердые растворы галенитов, содержащие только серебро (без висмута и сурьмы). Van Hook (1960) экспериментально установил, что серебро, как составная часть решетки галенита, может присутствовать лишь в крайне ограниченных количествах: даже при $700^\circ C$ растворимость Ag_2S в галените составляет всего 0,4 мол.%. П. Рамдор (1962) предположил, что в условиях, близких к гидротермальному минералообразованию, растворимость Ag_2S не превышает 0,1 для высокотемпературных и 0,01 мол.% для низкотемпературных руд. Последующие исследования галенита из многих месторождений мира подтвердили, что в основном его сереброносность связана с минеральными включениями серебряных и серебросодержащих минералов в матрице галенита. Так, например, определяющая роль механической формы нахождения серебра

в галенитах некоторых свинцово-цинковых месторождений Дальнегогорского района неоднократно подчеркивалась О.Л. Свешниковой (1991, 2004). О.Л. Свешникова, изучая вопрос о форме вхождения серебра в минералы, применяла методику фазового анализа, дающую возможность одновременно определять общее количество серебра в галените, количество серебра, связанного с минеральными включениями и вычислять содержание изоморфного серебра (Тимербулатова, Антипина, 1971). С помощью этой методики было показано, что во всех исследованных О.Л. Свешниковой галенитах доля изоморфного серебра невелика и обычно составляет не более 10% от общего количества серебра в галените.

Следует заметить, что для образования того или иного типа твердых растворов галенита имеют значение не только температура среды и концентрация рассматриваемых примесных элементов, но и общий парагенезис элементов в системе (Foord, Shawe, 1989). Так, например, если в системе наряду с Ag и Sb находятся еще Cu, Zn и другие металлы, то Sb и Ag предпочтительнее входят в состав блеклых руд и разнообразных сульфоантимонитов серебра (Пароникян, 1967). По всей видимости, не является случайным и тот факт, что на тех месторождениях, где в твердых растворах галенита висмут резко доминирует над серебром, указанные галениты, как правило, тесно ассоциированы с широким спектром сложных Bi-Pb-Ag (Cu) сульфосолей.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГАЛЕНИТА ПАРТИЗАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Изучение состава галенита проводилось количественным эмиссионным спектральным и локальным рентгеноспектральным анализом (микроанализаторы анализаторы «Самебах» и "JXA-5A"). Спектральные анализы галенита характеризуют составы мономинеральных фракций галенита, отобранных из крупно- и среднезернистых рудных штUFFов средних и верхних горизонтов Второго Приконтактного тела. Выявленный количественным спектральным анализом широкий спектр элементов-примесей в галените (Cd, Sb, Bi, Sn, Mo, Ag, Cu, As, Fe, Zn) охватывает все формы нахождения примесей. Чтобы оценить состав и количественный уровень изоморфных примесей под электронным зондом, при большом увеличении рудного микроскопа в зернах галенита тщательно выбирались участки, свободные от микровростков любых других минералов, а на микрозонде, непосредственно перед произведением анализа, исключались все участки химической неоднородности путем просмотра в режиме СОМРО.

Как отмечено выше, в наибольших количествах галенит развит в продуктивной галенит-сфалеритовой ассоциации раннего этапа. В связи с установленной вертикальной изменчивостью продуктивной ассоциации геохимические особенности галенита Второго Приконтактного тела из прикорневой зоны и со средних и верхних горизонтов рассматриваются по отдельности. Особенностью продуктивной ассоциации Больничной залежи является то, что на всех гипсометрических уровнях она сопоставима с продуктивной ассоциацией прикорневой зоны Второго Приконтактного тела, хотя и имеет свои геохимические особенности.

Второе Приконтактовое рудное тело. В прикорневой зоне тела доминирующим минералом галенит-сфалеритовой ассоциации является сфалерит, формирующий массивные агрегаты в геденбергитовом и геденбергит-гранатильваитовом скарне. Другие сопутствующие рудные минералы присутствуют в подчиненном количестве и рассредоточены в сфалеритовой матрице. Галенит встречается в виде мелких прожилково-петельчатых агрегатов, отдельных вкраплений размером до 5 мм и гнездовидных обособлений (до нескольких см в поперечнике) в сфалерите, реже среди сростков скарновых силикатов. Характерны тесные сростания галенита с разнообразными минералами висмута (сульфосоли лиллианит-густавитового ряда, козалит, галеновисмутит, муммеит, Ag-содержащий хейровскиит, виттит, селенистый жозеит А, хедлейит, Bi-содержащая блеклая руда). Перечисленные Bi минералы образуют мономинеральные обособления, простые и сложные полиминеральные сростки, пространственно тяготеющие к выделениям галенита. Широкое развитие тонких мirmekитовидных сростаний Ag-Pb-Bi сульфосолей друг с другом или с Ag-Bi-содержащим галенитом не исключает возможный распад или разложение каких-то ранних минеральных соединений Bi (протоминералов) на наблюдаемые минеральные составляющие (Симаненко, 1998).

Галенит продуктивной ассоциации из прикорневой зоны Второго Приконтактового тела по уровню концентрации главных изоморфных примесей (серебра и висмута) и морфологии выделений отчётливо классифицируется на две группы. К первой группе относится галенит, образующий мелкую прожилково-петельчатую вкрапленность в матрице сфалерита. Для такого галенита характерно содержание серебра в пределах 0,6-1,3 мас.% и висмута в пределах 0,9-2,6 мас.% (табл. 12). Отношение Bi к Ag варьирует в интервале 1,5-2,0. Это свидетельствует об изоморфном вхождении Bi и Ag в решетку галенита в виде матильдита (α -AgBiS₂).

Ко второй группе относится галенит, являющийся компонентом сложных полифазных гнездовидных обособлений в матрице сфалерита и образующий тесные прорастания с сульфосолями системы Ag-Pb-Bi-S и самородным висмутом. Содержание висмута в галените второй группы колеблется в пределах 2,27-4,86 мас.%, серебра – 0,29-1,20 мас.% (табл. 12). Отношение Bi к Ag в нём характеризуется широким диапазоном значений: от 2,2 до 14,86. В силу этого, для галенита второй группы следует предполагать вхождение висмута и серебра не только в форме α -матильдита, но также других, более сложных соединений и/или одновременное присутствие в исследуемом поле галенита субмикроскопических включений висмутовых сульфосолей. Составы обеих групп твёрдых растворов галенитов изображены в виде точек на треугольной диаграмме (рис. 14). Как видно из диаграммы, составы твёрдых растворов галенита матильдитового типа располагаются на соединительной линии галенит-матильдит или очень близки к этой линии. Тогда как точки состава галенита второй группы, ассоциирующего с Pb-Bi-Ag сульфосолями и самородным висмутом и характеризующегося значительным преобладанием висмута над серебром, расположены правее соединительной линии галенит – матильдит.

Кроме того, типоморфной особенностью галенитов второй группы является постоянное присутствие изоморфной примеси Zn, что дополнительно свидетельствует о сложности состава высокотемпературных твёрдых растворов.

Не исключено, что присутствие Zn в галенитовом твёрдом растворе оказывало некоторое влияние на его нестабильность и способствовало ступенчатому распаду на более упорядоченные фазы. Спорадически в галенитах второй группы фиксируется незначительная примесь селена, изоморфно замещающего серу.

Как показали минераграфические исследования, высокие сереброносность и висмутоносность галенита из прикорневой зоны Второго Приконтактного тела (а также из Больничной залежи) обусловлены повышенным содержанием не только изоморфных примесей висмута и серебра, но и обильным количеством минеральных форм этих элементов, которые в виде тонких включений наблюдаются в галените. К сожалению, оценить «валовое» содержание примесей с помощью количественного спектрального анализа в галените вышеуказанной локализации не удалось, так как он присутствует здесь в резко подчиненном (относительно сфалерита) количестве.

Таблица 12

**Химический состав галенита продуктивной ассоциации из прикорневой части
Второго Приконтактного тела (гор. - 135 м).
Данные локального рентгеноспектрального анализа в аншлифах, мас. %**

№ п/п	№ обр.	Морфологическая разновидность галенита	Ag	Bi	Zn	Pb	S	Se	Сумма	Bi/Ag
1	571/15	Мелкие гнезда галенита в сфалеритовом матриксе, тесно ассоциированные с самородным Bi и Ag-Bi-Pb сульфосолями	0,49	2,64	1,16	81,55	13,10	-	98,94	5,4
2			0,42	2,77	1,08	82,27	12,89	-	99,43	6,6
3			1,20	4,86	0,18	80,57	13,46	-	100,27	4,0
4			1,03	2,29	0,17	83,40	13,27	-	100,16	2,2
5			0,67	2,31	0,69	81,49	13,06	0,18	98,22	3,4
6	571/11		0,39	2,27	0,82	81,87	13,19	0,10	98,64	5,8
7			0,41	4,68	0,87	80,24	12,92	-	99,12	11,4
8			0,29	4,28	0,28	80,84	12,76	-	98,45	14,8
9	571/13		0,88	3,46	0,30	81,97	13,04	-	99,65	3,9
10			0,80	3,20	0,24	82,13	13,11	-	99,48	4,0
11	571/3		1,16	3,20	н.о.	83,87	13,50	-	101,73	2,8
12			0,96	2,68	н.о.	82,71	13,66	-	100,01	2,8
13			1,07	3,43	н.о.	83,08	13,42	-	101,0	3,2
14	571/4		0,6	0,9	-	83,80	13,60	-	98,90	1,5
15			0,6	1,1	-	83,80	13,40	-	98,90	1,8
16	571/10		0,9	1,5	-	82,80	13,60	-	98,80	1,7
17			1,3	2,5	-	80,20	13,60	-	97,60	1,9
18			1,3	2,6	-	81,80	13,60	-	99,30	2,0

Примечание. Анализы выполнены на электронных микроанализаторах JXA-5A (анализы 1-10, 14-18 – аналитик В.И. Сапин; ДВГИ ДВО РАН) и «Сamebax» (анализы 11-13 – аналитик В.М. Чубаров; ИВ ДВО РАН). Прочерк – не обнаружено; н.о. – элемент не определялся. Cu, Sb, Te не обнаружены.

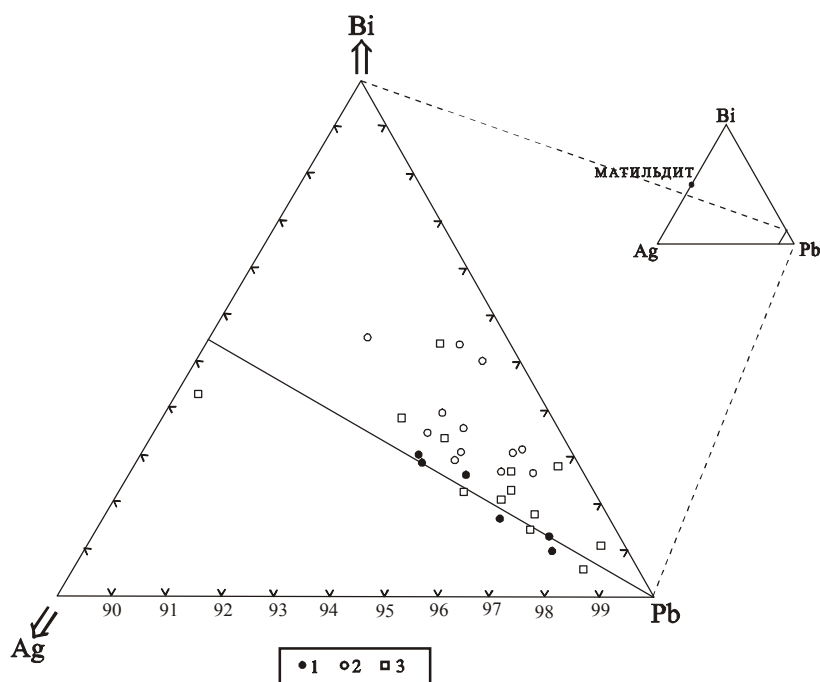


Рис. 14. Составы галенитов из продуктивной галенит-сфалеритовой ассоциации на диаграмме в координатах Pb–Bi–Ag (ат.%)
1, 2 – прикорневая зона Второго Приконтактного тела: **1** – галениты первой группы (Bi/Ag: 1,5-2,2); **2** – галениты второй группы (Bi/Ag: 2,3-14,9); **3** – Больничная залежь

Fig. 14. Compositions of galena (at %) from the productive galena-sphalerite assemblage plotted on the Pb–Bi–Ag diagram
1, 2 – root zone of the Second Contact orebody: **1** – galena of group I (Bi/Ag: 1,5-2,2); **2** – galena of group II (Bi/Ag: 2,3-14,9); **3** – Bol'nichny ore lode

В средней и верхней частях Второго Приконтактного тела соотношение главных рудообразующих минералов в составе продуктивной ассоциации иное, чем в прикорневой зоне. На средних горизонтах сфалерит лишь незначительно преобладает над галенитом. Структуры срастания этих главных сульфидов свидетельствуют об их близкой по времени кристаллизации. В верхней части рудных тел преобладает галенит, где он, как правило, является более поздним по отношению к сфалериту. Кроме главных рудообразующих минералов в составе галенит-сфалеритовой ассоциации в средней и верхней частях рудных тел в незначительном количестве присутствуют халькопирит и Ag-тетраэдрит.

По данным количественного спектрального анализа, галенит продуктивной ассоциации среднего интервала оруденения содержит достаточно низкие концентрации примесей. Содержание Ag в галените на средних горизонтах Второго Приконтактного тела составило 0,023-0,033 мас.%, Sb – 0,048-0,060 мас.%

и Bi – 0,0036-0,075 мас. % (табл. 13). Электронно-зондовым методом, произведенным на микрорентгеновском анализаторе JXA-5A (ДВГИ), в галените средних горизонтов Второго Приконтактного тела наличие каких либо примесей (в пределах чувствительности зонда) не установлено. В верхней части Второго Приконтактного тела (гор.+285 м), где пространственно совмещены продукты двух этапов минералообразования, преобладает галенит из сульфосольно-галенит-халькопиритовой ассоциации второго (серебро-сульфосольного) этапа. Однако, выделить монофракцию галенита продуктивной ассоциации для исследования количественным спектральным анализом не удалось. По данным атомно-абсорбционного анализа, в галените продуктивной ассоциации из верхней части Второго Приконтактного тела обнаружены лишь тысячные доли процента Ag и Sb и десятитысячные доли процента Bi . Особенности примесного состава галенита сульфосольно-галенит-халькопиритовой ассоциации (галенит II) обсуждаются в следующей главе.

Больничная рудная залежь. Морфологические типы выделений галенита Больничной залежи более разнообразны - это неравномерно рассеянная и прожилково-петельчатая вкрапленность в матриксе количественно доминирующего сфалерита (рис. 15 Е), вкрапленность и гнезда в нерудном матриксе скарна (рис.16), и, наконец, тонкие каймы обрастания вокруг полизернистых агрегатов сфалерита.

По уровню концентрации висмута и серебра первые два типа галенитов близки между собой, характеризуясь довольно широким разбросом значений как по висмуту (0,50-3,90 мас.%), так и по серебру (0,50-2,90 мас.%). Отношение Bi к Ag варьирует в интервале 1,0-3,8 (табл. 14). Такой диапазон значений Bi/Ag предполагает вхождение висмута и серебра в решётку галенита как в форме α -матильдита, так и в форме сложного двойного твёрдого раствора матильдит-беегеритового типа.

Третий морфологический тип галенита, представленный оторочками вокруг сфалеритовых гнёзд и являющийся наиболее поздней его генерацией, отличается от первых двух типов заметно меньшими содержаниями как серебра (0,2 мас.%), так и висмута (1,0 мас.%) при значительном преобладании висмута над серебром ($\text{Bi}/\text{Ag}=5.0$).

Составы выделенных групп галенита Больничной залежи также представлены на треугольной диаграмме состава в координатах Pb-Bi-Ag (рис. 14). Галенит Больничной залежи, образующий вкрапленность в нерудном матриксе скарна на горизонте +75 м, в качестве изоморфной примеси содержит селен в количестве 0,1-0,3 мас.%.

Приведенные данные свидетельствуют о следующих главных закономерностях распределения элементов-примесей в галените продуктивной ассоциации Партизанского месторождения. В направлении от прикорневых участков к верхним частям Второго Приконтактного тела происходит количественное уменьшение элементов-примесей (висмута и серебра) в галените. В прикорневой зоне установлено изоморфное вхождение этих элементов в кристаллическую

Таблица 13

**Содержание элементов-примесей в галените верхнего и средних горизонтов Второго Приконтактного тела.
Данные количественного спектрального анализа монофракций, мас.%**

№ обр.	Гор. (м)	Ассоциация	Cd	Sb	Bi	Sn	Mo	Ag	Cu	As	Fe	Zn
536/2	+285	Сульфосольно-галенит-халькопиритовая II этапа и галенит-сфалеритовая I этапа	0,0048	0,14	0,0008	0,0003	0,0003	0,077	0,01	0,03	0,1	0,005
539/5	+145	Галенит-сфалеритовая I этапа	0,0056	0,048	0,075	0,0003	0,0003	0,033	0,003	–	0,05	0,003
549/1	+75		0,0030	0,048	0,0036	0,0003	0,0002	0,023	0,01	0,03	0,1	0,01
566/2	+5		0,0046	0,060	0,0061	0,0001	0,0002	0,031	0,001	–	0,05	0,005

Примечание. Прочерк – не обнаружено (аналитик – Т.В. Ланкова, ДВГИ ДВО РАН).

Таблица 14

**Химический состав галенита из руд Больничной рудной залежи.
Данные локального рентгеноспектрального анализа в аншлифах, мас.%**

№ п/п	№ обр.	Горизонт (м)	Морфологическая разновидность галенита	Ag	Bi	Pb	S	Se	Сумма	Bi/Ag	
1	1106/1	+150	Мелкая пятнистая	1,27	3,34	82,09	13,44	н.о.	100,14	2,6	
2	1106/2			1,03	2,99	83,47	13,37	н.о.	100,86	2,9	
3	1075	+145	вкрапленность	0,59	1,60	84,88	13,02	н.о.	100,09	2,7	
4	5Б	+75	галенита в сфалерите	0,61	2,29	83,24	13,43	н.о.	99,57	3,8	
5	3			0,80	1,85	83,85	13,82	н.о.	99,32	2,3	
6	563/6		Прожилково-петельчатая вкрапленность галенита в сфалерите	1,10	2,00	82,60	13,40	–	99,10	1,8	
7	563/7		Вкрапленность галенита в силикатном матриксе скарна	2,90	3,90	79,70	13,30	–	99,80	1,3	
8	«		0,70	1,20	83,10	13,70	0,30	99,00	1,7		
9	«		1,10	1,50	83,70	13,30	0,10	99,70	1,4		
10	529/6		Каймы галенита вокруг зернистых агрегатов сфалерита	0,20	1,00	85,20	13,50	–	100,00	5,0	
11	529/7			0,20	1,00	85,70	13,40	–	100,30	5,0	
12	535		+ 5	Мелкая пятнистая	0,67	2,00	83,00	13,33	н.о.	99,00	3,0
13	978		-160	вкрапленность галенита в сфалерите	0,63	1,63	84,61	13,32	н.о.	100,19	2,6
14	511/87		-210	0,50	0,50	84,90	13,30	–	99,20	1,0	

Примечание. Анализы выполнены на электронных микроанализаторах JXA-5A (анализы 1-5, 12, 13 – аналитик В.И. Сапин, ДВГИ ДВО РАН) и «Camebax» (анализы 6-11, 14 – аналитик В.М. Чубаров, ИВ ДВО РАН). Прочерк – не обнаружено; н.о. – элемент не определялся. Cu, Sb, Te не обнаружены.

решетку галенита первой группы (Ag – 0,6-1,3 мас.%, Bi – 0,9-2,6 мас.%; Ag/Pb колеблется от 1,5 до 2,0) в виде матильдита. В решетке галенита второй группы (Ag – 0,29-1,20 мас.%, Bi – 2,27-4,86 мас.%; Ag/Pb колеблется от 2,2 до 14,86) изоморфные Bi и Ag присутствуют не только в форме матильдита, но и в форме других более сложных соединений.

Галениты Больничной залежи (Ag – 0,50-2,90 мас.%, Bi – 0.50-3.90 мас.%; Ag/Pb варьирует в интервале 1,0-3,8) по содержанию Ag и Bi сопоставимы с галенитами прикорневых зон Второго Приконтактового рудного тела.

5.2.3. Блеклые руды

В настоящем подразделе главы 5 приводятся новые данные о типоморфных особенностях блеклых руд, которые являются “сквозными” минералами во всем вертикальном диапазоне оруденения большинства рудных тел Партизанского месторождения. Выявление тонких особенностей химического состава минералов переменного состава с большой изоморфной емкостью, каковыми и являются блеклые руды, имеет огромное значение при исследовании химических и физико-химических условий рудоносных сред.

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ БЛЕКЛЫХ РУД

В прикорневой и средней частях рудных тел блеклые руды, как правило, образуют мелкую вкрапленность в главных рудообразующих сульфидах продуктивной ассоциации раннего этапа минерализации (рис. 8 Г, 15 Г). В верхних частях рудных тел (Второе, Первое и Пятое Приконтактовые тела), где пространственно совмещены продукты двух этапов минералообразования и преобладают комплексные серебро-сурьмяно-свинцово-цинковые руды, они наиболее распространены. Блеклые руды отмечаются здесь как в составе продуктивной галенит-сфалеритовой ассоциации скарново-полиметаллического этапа (в виде единичных включений в галените и сфалерите), так и в составе ассоциации серебро-сульфосольного этапа, где они образуют в галените II и халькопирите III обильную вкрапленность (рис. 10 А), а местами формируют совместные «равновеликие» галенит-блеклорудные и халькопирит-блеклорудные агрегаты мirmekитообразной текстуры. В Больничной залежи блеклые руды обнаружены в минеральных агрегатах продуктивной, резко доминирующей здесь галенит-сфалеритовой ассоциации. Они наблюдались в виде ксеноморфных включений размером 10-50 мкм в сфалерите, халькопирите (рис. 15 А) и в галените, образующем гнездовидные скопления в геденбергитовом скарне в ассоциации с самородным висмутом, халькопиритом и алларгентумом (рис. 16 А).

С помощью рентгеноспектрального микроанализа было изучено 20 зерен блеклой руды из 14 образцов, отобранных с различных уровней глубинности нескольких рудных тел (табл. 15, 16). Из Второго Приконтактового тела исследованы образцы верхней, (гор. +285 м), средней (гор. +5 м) и прикорневой частей (гор. -135 м). Из Первого и Пятого Приконтактовых рудных тел проанализирован минерал только с верхних горизонтов (+285 м). Образцы из Больничной залежи взяты на 2-х горизонтах: +145 м и +75 м. Исследованные образцы блеклых руд подразделены согласно их положению в вертикальном разрезе рудных тел (в направлении сверху вниз) на три группы (I - III, табл. 15). Образцы блеклых руд из Больничной залежи, в которой зональность менее контрастна, выделены в отдельную IV группу (табл. 15).

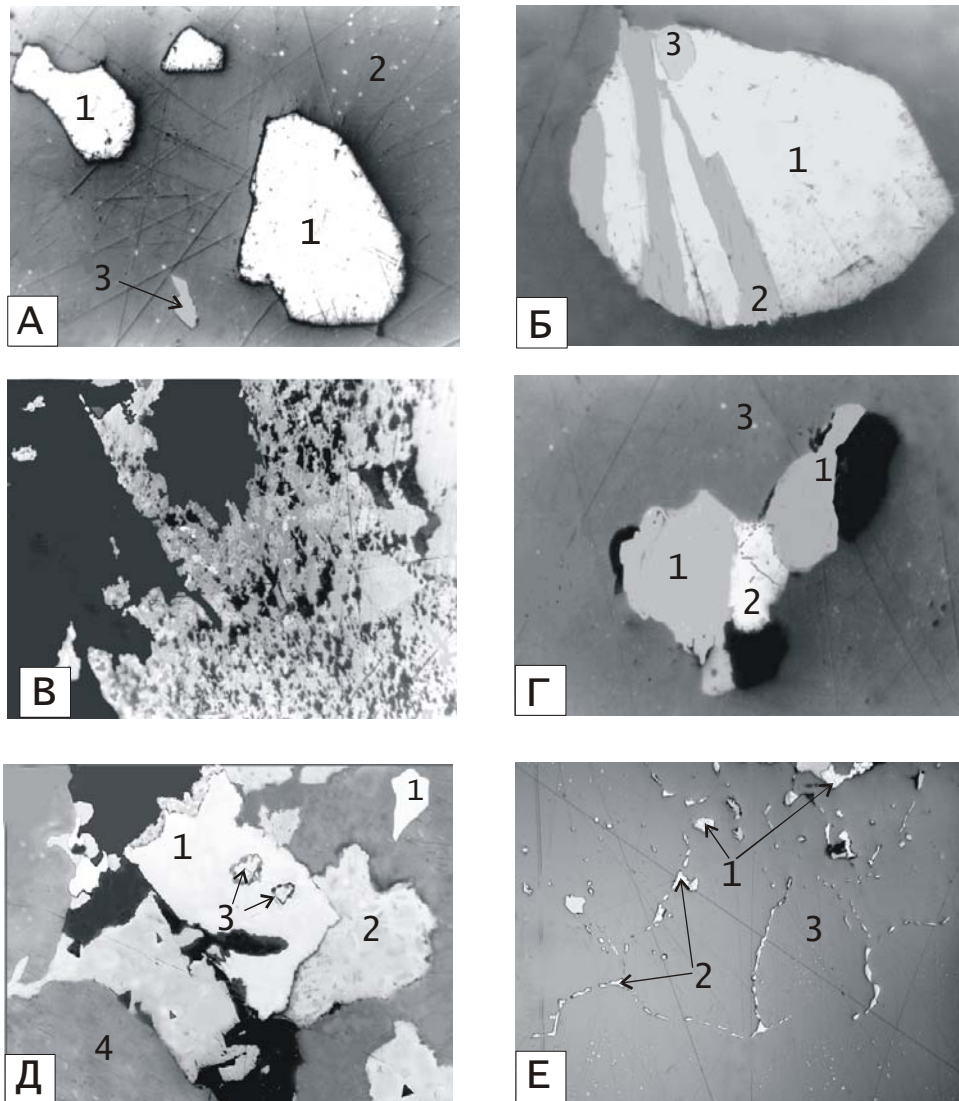


Рис. 15. Характер срastания минералов в рудах прикорневой зоны Второго Приконтактового рудного тела

А – вкрапленность самородного висмута (1) в сфалерите (2); 3 – блеклая руда. Обр. 571/15. Увел. 200; **Б** – срastание самородного висмута и Ag-Bi-Pb сульфосолей; 1 – висмут самородный; 2 - сульфосоля лиллианит-густавитового ряда состава Cu_{30} ; 3 – густавит; Обр. 571/15-1. Увел. 300. **В** – полиминеральный тонкозернистый агрегат, состоящий из галенита, висмута самородного, Ag-Bi-Pb сульфосолей, халькопирита и пирротина. Обр. 571/13. Увел. 200. **Г** – срastание Zn-Fe-тетраэдрита (1) и самородного висмута (2) в сфалеритовом матриксе (темно-серое). Обр. 571/15. Увел. 200. **Д** – срastание арсенопирита (1) (из допродуктивной кварц-арсенопиритовой ассоциации) с тонкозернистым агрегатом козалита и Ag-Bi-содержащего галенита (2); в арсенопирите видны микровключения висмута самородного (3). Обр. 571/3. Увел. 200. **Е** – выделения висмута самородного (1) в Ag-Bi-содержащем галените (2), образующем прожилково-петельчатую вкрапленность в сфалерите (3). Обр. 563/6. Увел. 300

Все анализы блеклой руды удовлетворительно рассчитываются на кристаллохимическую формулу: $Me^{1+}_{10} Me^{2+}_2 X^{3+}_4 Y^{2-}_{13}$, где Y=S, Se; X=As, Sb, Bi, Te; Me^{1+} =Cu, Ag; Me^{2+} =Fe, Zn, Cu, Hg, Cd, Sn, Pb (Мозгова, Цепин, 1983; Спиридонов, 1985). Помимо главных минералообразующих элементов (Cu, Ag, Fe, Zn, Sb, As, S) в них обнаружены также менее характерные для этого минерала элементы (мас.%): Bi до 6,77 мас. % и Pb до 2,76 мас. % (табл. 15). Содержание основных минералообразующих элементов в исследованных блеклых рудах значительно изменяется, что хорошо иллюстрируется диаграммой Me-ПМе-S (рис. 17): Ag – от 0,56 до 33,06 мас. %, Cu – от 13,39 до 40,23 мас. %, Fe – от 2,68 до 5,92 мас. %, Zn – от 0,22 до 5,43 мас. %, Sb – от 20,27 до 27,16 мас. %, As – от значений ниже предела обнаружения до 5,15 мас. %. Наиболее существенно изменяется отношение Ag к (Ag+Cu) – от 0,01 до 0,59, т.е. встречаются блеклые руды, в которых содержание серебра превышает содержание меди. Отношение Fe к (Fe+Zn) варьирует между 0,43 и 0,97. В большинстве проанализированных зерен железо преобладает над цинком. Из элементов-полуметаллов в них преобладает сурьма: соотношение сурьмы и мышьяка, выраженное в виде номера блеклой руды ($N_{бл.р.} = \text{атом. кол. Sb} / \text{атом. кол. Sb} + \text{атом. кол. As} \times 100$), варьирует в пределах 71-100%.

Рисунок 18 наглядно демонстрирует, что химический состав блеклых руд заметно различен на разных горизонтах рудных тел, тогда как в пределах одного уровня глубинности состав блеклых руд менее различим. На верхних горизонтах развиты блеклые руды, наиболее богатые серебром – фрейбергит. Значительные колебания концентраций Ag хорошо отражает отношение $Ag/(Ag + Cu)$. Для блеклых руд прикорневой части рудного тела этот показатель составляет 0,01-0,09; для блеклых руд с промежуточных горизонтов его значение равно 0,44, а для блеклых руд с верхних горизонтов рудных тел характерны наиболее высокие показатели серебрности: 0,51-0,59 (табл. 16, рис. 19). С изменением глубины происходит изменение содержания железа в блеклых рудах. На глубине распространены блеклые руды с наибольшими содержаниями цинка ($Fe/(Fe + Zn)$ составляет 0,43-0,49); в средней части рудных тел это отношение – 0,71; а в головной части рудных тел содержание железа в блеклых руд значительно преобладает над цинком ($Fe/(Fe + Zn) = 0,86-0,97$) (табл. 16, рис. 20).

Fig. 15. Patterns of ore mineral intergrowths in ores of root zone of the Second Contact orebody (- 135 m level)

A – native bismuth (1) within sphalerite matrix (2); 3 – fahlore; sample 571/15, magn. 200; **B** – intimate intergrowth of native bismuth and Ag–Bi–Pb sulfosalts; 1 – native bismuth; 2 – sulfosalts of lillianite-gustavite solid-solution series (Gu_{30}); 3 – gustavite; sample 571/15-1, magn. 300; **B** – fine-grained aggregate consisted of intimately associated galena, native bismuth, Ag–Bi–Pb sulfosalts, pyrrhotite, and chalcopyrite; sample 571/13, magn. 200; **Г** – intergrowth of Zn-Fe tetrahedrite (1) and native bismuth (2) within sphalerite (dark groundmass); sample 571/15, magn. 200; **Д** – intimate intergrowth of arsenopyrite (1) (from early quartz-arsenopyrite assemblage) and fine-grained aggregate of cosalite and Ag–Bi-rich galena (2); Note also the inclusions of native bismuth (3) within arsenopyrite; sample 571/3, magn. 200; **Е** – branching veinlets of Ag–Bi-bearing galena (2) in sphalerite (3); the veinlets contain intimately associated native bismuth (1); sample 563/6, magn. 300

Таблица 15

Химический состав блеклых руд Партизанского месторождения по данным микрозондового анализа (JXA-5A), мас. %

№ ан.	Разновидность блеклой руды	Горизонт, м	Геологическое положение и группы блеклых руд (I-IV)	Ag	Cu	Fe	Zn	Bi	Pb	Sb	As	S	Сумма
В т о р о е П р и к о н т а к т о в о е р у д н о е т е л о													
1	Фрейбергит	+285	(I) Верхняя часть рудного тела Pb/Zn > 1.	33.06	13.39	5.36	0.22	0.39	-	26.55	0.64	19.27	98.88
2	Фрейбергит			31.83	14.59	5.25	0.61	0.41	-	26.33	0.69	19.26	98.97
3	Фрейбергит			31.65	15.61	5.50	0.38	-	-	27.16	-	21.19	101.49
4	Фрейбергит			29.24	16.74	5.43	1.01	-	-	27.15	-	21.00	100.57
5	Фрейбергит	+5	(II) Сред. часть Pb/Zn ≈ 0.8	24.60	18.70	4.40	2.10	-	-	25.30	2.10	22.20	99.40
6	Zn-тетраэдрит	-135.0	(III) Прикорневая зона Существенно цинковые руды с Ag-Bi-специализацией. Pb/Zn < 0.5	6.01	34.18	2.68	4.15	1.69	-	25.78	0.69	23.62	98.80
7	Zn-тетраэдрит			5.74	34.41	3.06	3.78	6.06	-	20.57	2.35	23.70	99.67
8	Zn-тетраэдрит			5.43	34.20	3.14	4.02	6.77	-	20.27	2.18	23.85	99.86
9	Fe-тетраэдрит			1.26	35.81	4.57	3.13	3.21	2.23	25.71	1.45	23.23	100.60
10	Zn-Fe-тетраэдрит			0.57	40.23	3.53	4.31	1.40	-	20.70	5.15	25.12	101.01
11	Zn-Fe-тетраэдрит			0.56	39.00	3.84	4.77	0.15	-	21.67	4.79	25.12	99.90
Б о л ь н и ч н а я р у д н а я з а л е ж ь													
12	Фрейбергит	+145	(IV) Существенно цинковые руды с Ag-Bi-специализацией. Pb/Zn < 0.5	23.73	18.87	5.92	0.85	1.10	1.54	26.04	1.77	19.89	99.71
13	Фрейбергит			21.59	21.30	5.54	0.71	3.65	1.19	24.55	1.72	20.13	100.38
14	Ag-тетраэдрит	+75		19.30	23.30	4.40	2.80	2.80	-	23.10	1.30	22.40	99.40
15	Ag-тетраэдрит			16.91	23.20	4.64	3.82	3.09	-	23.82	1.13	22.58	99.19
16	Ag-тетраэдрит			12.40	26.71	4.41	5.43	1.53	1.54	25.05	1.04	22.38	100.49
17	Ag-тетраэдрит			11.94	26.62	4.91	3.63	1.03	2.76	24.98	2.68	21.73	100.28
17	Ag-тетраэдрит			11.94	26.62	4.91	3.63	1.03	2.76	24.98	2.68	21.73	100.28
П е р в о е П р и к о н т а к т о в о е р у д н о е т е л о													
18	Фрейбергит	+285	(I) Верхняя часть рудного тела Pb/Zn > 1.	31.11	15.48	4.44	1.66	-	-	25.80	-	20.66	99.15
19	Фрейбергит			30.00	16.43	4.29	1.62	-	-	25.98	-	20.59	98.91
П я т о е П р и к о н т а к т о в о е р у д н о е т е л о													
20	Фрейбергит	+285	(I) Верхняя часть Pb/Zn > 1.	32.50	13.83	5.34	1.45	-	-	24.47	-	20.85	98.44

Таблица 16

Кристаллохимические формулы и соотношения компонентов блеклых руд Партизанского месторождения

№ ан.	Кристаллохимические формулы в расчете на 29 атомов	№ бл. руды	Ag/Ag+Cu	Fe/Fe+Zn	Me:S	ПMe:S
Второе Приконтактовое рудное тело						
1	(Ag _{6.15} Cu _{4.22}) _{10.37} (Fe _{1.92} Zn _{0.07}) _{1.99} (Sb _{4.37} As _{0.17} Bi _{0.04}) _{4.58} S _{12.05}	96	0.59	0.97	1.03	0.38
2	(Ag _{5.88} Cu _{4.57}) _{10.45} (Fe _{1.87} Zn _{0.19}) _{2.06} (Sb _{4.31} As _{0.18} Bi _{0.04}) _{4.53} S _{11.96}	96	0.56	0.91	1.05	0.38
3	(Ag _{5.57} Cu _{4.66}) _{10.23} (Fe _{1.87} Zn _{0.11}) _{1.98} Sb _{4.24} S _{12.55}	100	0.54	0.94	0.97	0.34
4	(Ag _{5.15} Cu _{5.01}) _{10.16} (Fe _{1.85} Zn _{0.29}) _{2.14} Sb _{4.24} S _{12.45}	100	0.51	0.86	0.99	0.34
5	(Cu _{5.47} Ag _{4.24}) _{9.71} (Fe _{1.46} Zn _{0.60}) _{2.06} (Sb _{3.86} As _{0.52}) _{4.38} S _{12.86}	88	0.44	0.71	0.91	0.34
6	(Cu _{9.34} Ag _{0.97}) _{10.31} (Zn _{1.10} Fe _{0.83}) _{1.93} (Sb _{3.67} As _{0.16} Bi _{0.14}) _{3.94} S _{12.79}	96	0.09	0.43	0.96	0.31
7	(Cu _{9.37} Ag _{0.92}) _{10.29} (Zn _{1.00} Fe _{0.95}) _{1.95} (Sb _{2.92} As _{0.54} Bi _{0.50}) _{3.96} S _{12.79}	84	0.09	0.49	0.96	0.31
8	(Cu _{9.30} Ag _{0.87}) _{10.17} (Zn _{1.06} Fe _{0.97}) _{2.03} (Sb _{2.88} Bi _{0.56} As _{0.50}) _{3.94} S _{12.86}	85	0.09	0.48	0.95	0.31
9	(Cu _{9.69} Ag _{0.20}) _{9.89} (Fe _{1.41} Zn _{0.82} Pb _{0.19}) _{2.42} (Sb _{3.63} As _{0.33} Bi _{0.26}) _{4.22} S _{12.46}	92	0.02	0.63	0.99	0.34
10	(Cu _{10.22} Ag _{0.09}) _{10.31} (Zn _{1.06} Fe _{1.02}) _{2.08} (Sb _{2.74} As _{1.11} Bi _{0.11}) _{3.96} S _{12.65}	71	0.01	0.49	0.98	0.31
11	(Cu _{9.96} Ag _{0.08}) _{10.04} (Zn _{1.18} Fe _{1.12}) _{2.30} (Sb _{2.89} As _{1.04} Bi _{0.01}) _{3.94} S _{12.72}	74	0.01	0.48	0.97	0.31
Больничная рудная залежь						
12	(Cu _{5.72} Ag _{4.23}) _{9.95} (Fe _{2.04} Zn _{0.25} Pb _{0.14}) _{2.43} (Sb _{4.12} As _{0.45} Bi _{0.10}) _{4.67} S _{11.94}	90	0.42	0.89	1.04	0.39
13	(Cu _{6.39} Ag _{3.81}) _{10.20} (Fe _{1.89} Zn _{0.21} Pb _{0.11}) _{2.21} (Sb _{3.84} As _{0.44} Bi _{0.33}) _{4.61} S _{11.97}	90	0.37	0.90	1.04	0.39
14	(Cu _{6.70} Ag _{3.27}) _{9.97} (Fe _{1.44} Zn _{0.78}) _{2.22} (Sb _{3.47} As _{0.32} Bi _{0.24}) _{4.03} S _{12.77}	92	0.33	0.65	0.95	0.32
15	(Cu _{6.65} Ag _{2.85}) _{9.50} (Fe _{1.51} Zn _{1.06}) _{2.57} (Sb _{3.56} As _{0.27} Bi _{0.27}) _{4.10} S _{12.82}	93	0.30	0.59	0.94	0.32
16	(Cu _{7.48} Ag _{2.05}) _{9.53} (Zn _{1.48} Fe _{1.41} Pb _{0.13}) _{3.02} (Sb _{3.66} As _{0.25} Bi _{0.13}) _{4.04} S _{12.42}	94	0.21	0.49	1.01	0.33
17	(Cu _{7.55} Ag _{1.99}) _{9.54} (Fe _{1.58} Zn _{1.00} Pb _{0.24}) _{2.82} (Sb _{3.70} As _{0.64} Bi _{0.09}) _{4.43} S _{12.21}	85	0.21	0.61	1.01	0.36
Первое Приконтактовое рудное тело						
18	(Ag _{5.60} Cu _{4.73}) _{10.33} (Fe _{1.54} Zn _{0.49}) _{2.03} Sb _{4.12} S _{12.52}	100	0.54	0.76	0.99	0.33
19	(Ag _{5.40} Cu _{5.02}) _{10.42} (Fe _{1.49} Zn _{0.48}) _{1.97} Sb _{4.14} S _{12.47}	100	0.52	0.76	0.99	0.33
Пятое Приконтактовое рудное тело						
20	(Ag _{5.87} Cu _{4.24}) _{10.11} (Fe _{1.86} Zn _{0.43}) _{2.29} Sb _{3.92} S _{12.67}	100	0.58	0.81	0.98	0.31

Хотя содержание сурьмы в изученных блеклых рудах изменяется незначительно, прослеживается тенденция роста их сурьмянистости от нижних горизонтов к верхним. Кроме того, в направлении снизу вверх происходит снижение содержания висмута. Если тетраэдриты Второго Приконтактного тела на горизонте -135 м содержат от 0,15 до 6,77 мас.% Вi (среднее содержание Вi по 6 образцам – 3,21 мас.%), то во фрейбергите верхних и средних горизонтов рудного тела висмут обнаруживается не всегда и его содержание не превышает 0,4 мас.% (табл. 15).

В Больничной рудной залежи изменение состава блеклых руд по вертикали менее отчетливо. Это вполне согласуется со слабой изменчивостью сульфидных руд в ее вертикальном сечении.

Содержания цинка и висмута в блеклых рудах Больничной залежи сопоставимы с таковыми в блеклых рудах глубоких горизонтов Приконтактных рудных тел при более широком диапазоне колебаний железистости: от 0,49 до 0,90 (табл. 15, 16, рис. 20). Величины $Ag/(Ag + Cu)$ в блеклых рудах Больничной залежи промежуточные между блеклыми рудами из прикорневой части Второго Приконтактного тела, в которых содержание серебра самое низкое, и этими же сульфосолями из его средней части, в которых установлены умеренные содержания серебра (рис. 19).

УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БЛЕКЛЫХ РУД

Выяснению зависимости химического состава блеклых руд от типа месторождений, химических и физико-химических условий рудоносной среды, закономерностей эволюции их состава в пространстве и времени посвящен многочисленный ряд публикаций (Радкевич, 1940; Сахарова, 1966; Еремин и др., 1975; Берман и др., 1979; Коваленкер и др., 1980; Коваленкер, 1986; Бортников и др., 1987; Спиридонов, 1987; Прокофьев и др., 1988; Hackbarth, Petersen, 1984; Sack, Loucks, 1985; O'Leary, Sack, 1987 и др.).

Выявленная пространственная эволюция химического состава блеклых руд Партизанского месторождения свидетельствует об отсутствии резких различий в составе рудообразующих растворов и условий, при которых происходило формирование продуктивной ассоциации скарново-полиметаллического этапа и сульфосольно-галенит-халькопиритовой ассоциации позднего этапа минерализации, в составе которой широко развит фрейбергит. Согласно литературным данным (Спиридонов, 1987; Спиридонов, 1985; Коваленкер и др., 1980), химический состав блеклых руд полиэтапных месторождений испытал более сложную эволюцию, и изменение содержания сурьмы, меди и других компонентов в них – более существенное. Во многих вулканогенных месторождениях, формировавшихся в условиях скачкообразных изменений температуры и давления и, как правило, в окислительной обстановке рудообразования, блеклые руды разных генераций значительно различаются соотношением в них элементов-полуметаллов. В блеклых рудах ранних генераций мышьяк преобладает над сурьмой, т.е. они представлены теннантитом, а в блеклых рудах более поздних генераций, наоборот, сурьма превалирует над мышьяком, т.е. они относятся к тетраэдриту.

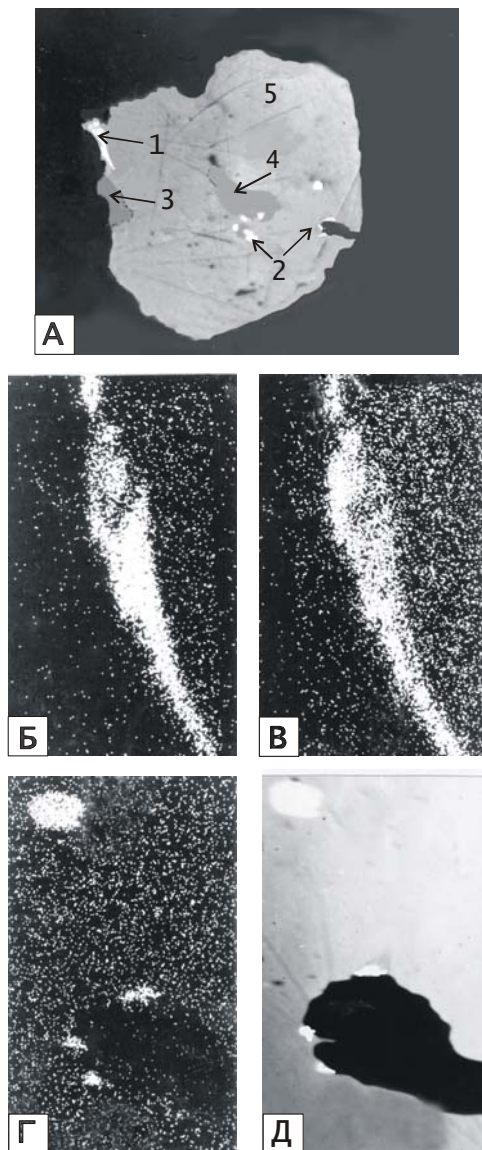


Рис. 16. Минералы висмута и серебра в рудах Больничной залежи

А – микровыделения алларгентума (1), висмута самородного (2), Ag-тетраэдрита (3), халькопирита (4) в галените (5). Обр. 563/7-3; Увел. 200. **Б, В** – изображение алларгентума в лучах Ag L_{α} (Б) и Sb L_{α} (В) Увел. 600. **Г, Д** – микровключения самородного висмута и нерудного минерала в галените; **Г** – изображение в обратно-рассеянных электронах; **Д** – изображение в лучах Bi L_{α} Увел. 300

Fig. 16. Bi and Ag minerals in ores of the Bol'nichny ore lode

A – small grains of allargentum (1), native bismuth (2), Ag-tetrahedrite (3), chalcopyrite (4) within galena (5); sample 563/7, magn. 200; **Б, В** – image of allargentum in characteristic radiation of silver and stibium; magn. 600; **Г, Д** – small grains of native bismuth within galena; (**Г**) – a backscattered-electron image; (**Д**) – an image in characteristic radiation of bismuth; magn. 300

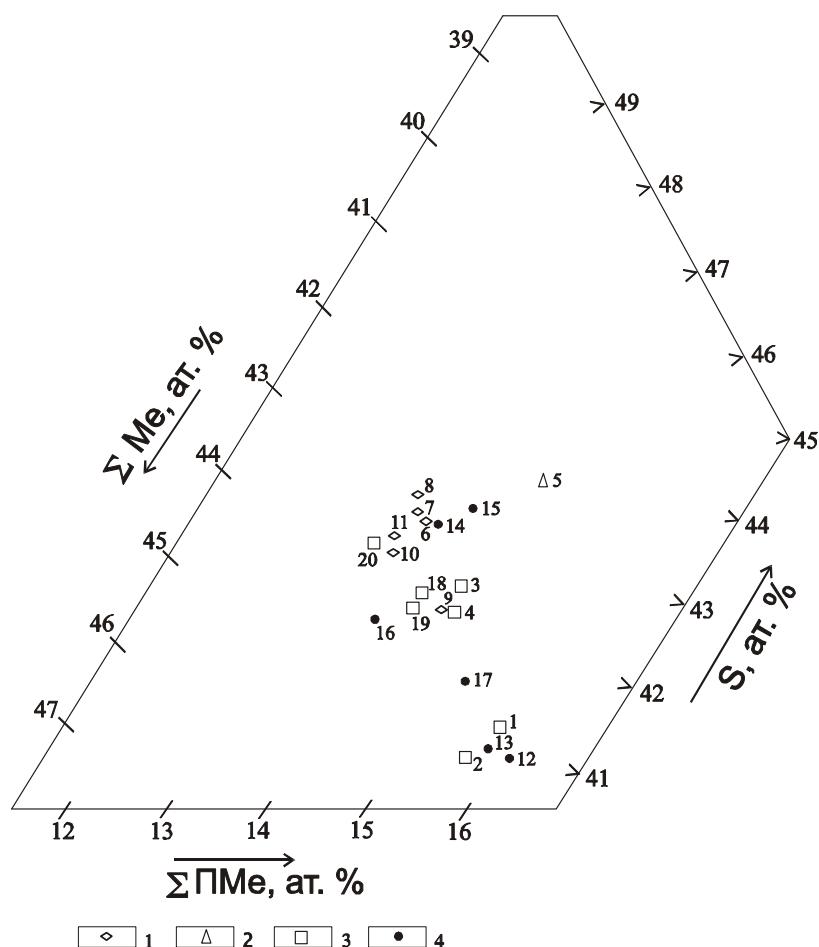


Рис. 17. Состав блеклых руд на диаграмме Me–Пме–S (металлы–полуметаллы–сера). 1 – прикорневая часть Второго Приконтактового тела (гор.-135 м); 2 – средняя часть Второго Приконтактового тела (гор.+5 м); 3 – верхняя часть Второго, Первого и Пятого Приконтактовых тел (гор. +285 м); 4 – Большая залежь (гор. +75 м и +145 м). (Номера при точках состава на диаграмме соответствуют номерам анализов в таблице 15)

Fig. 17. Composition of fahlore (at %) plotted on the metals (Me)–semimetals (SMe)–sulfur (S) diagram. 1 – Root zone of the Second Contact orebody (–135 m level); 2 – middle zone of the Second Contact orebody (+5 m level); 3 – upper zone of the Second, First, and Fifth Contact orebodies (+285 m level); 4 – Bol’nichny ore lode (+75 and +145 m levels). Numbers of points correspond to analysis numbers in Table 15

В самых поздних блеклых рудах среди элементов-полуметаллов преобладает теллур, а сера частично замещена селеном, поэтому они считаются селенистым голдфилдитом. Очень часто именно поздние генерации блеклых руд обогащены не только серебром, но и висмутом (Спиридонов, 1987).

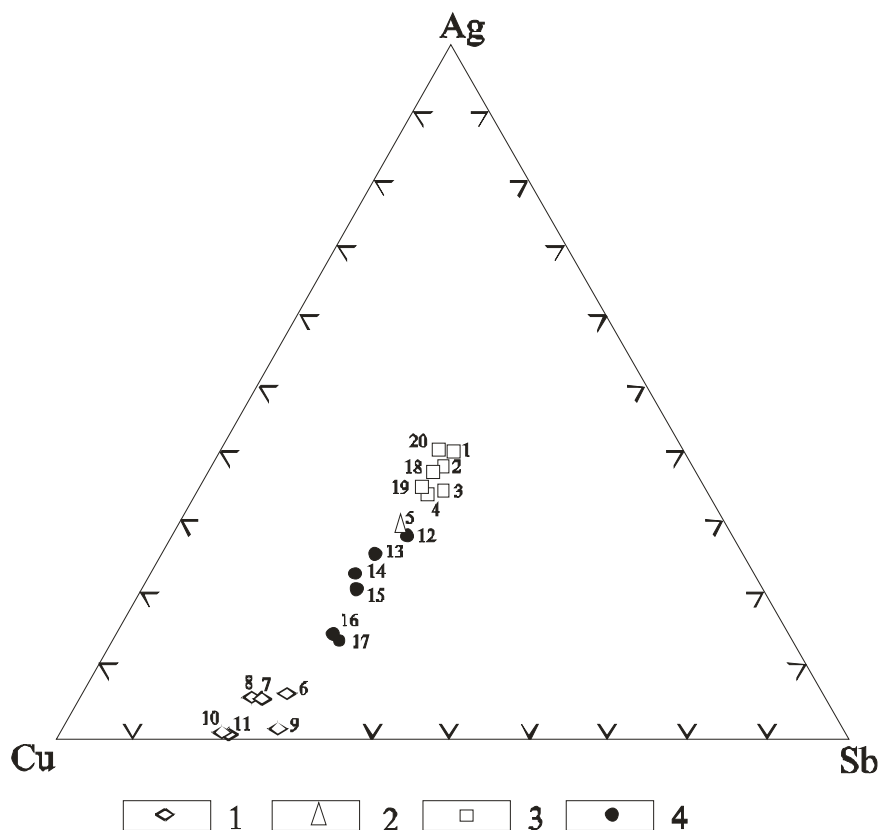


Рис. 18. Состав блеклых руд в координатах Cu–Ag–Sb, ат.%

1 – прикорневая часть Второго Приконтактового тела (гор.-135 м); 2 – средняя часть Второго Приконтактового тела (гор.+5 м); 3 – верхняя часть Второго, Первого и Пятого Приконтактовых тел (гор. +285 м); 4 – Больничная залежь (гор. +75 м и +145 м).
(Номера при точках состава на диаграмме соответствуют номерам анализов в таблице 15)

Fig. 18. Composition of fahlore (at %) plotted on the Cu–Ag–Sb diagram

1 – Root zone of the Second Contact orebody (–135 m level); 2 – middle zone of the Second Contact orebody (+5 m level); 3 – upper zone of the Second, First, and Fifth Contact orebodies (+285 m level); 4 – Bol’nichny ore lode (+75 and +145 m levels).
(Numbers of points correspond to analysis numbers in Table 15)

В большинстве же плутоногенных месторождений (Спиридонов, 1985), которые формируются при постепенном снижении температуры и давления установлен постепенный рост содержаний сурьмы и серебра от ранних генераций блеклых руд к более поздним. В зернах блеклых руд одной генерации обнаружена зональность: периферические зоны обогащены сурьмой, что указывает на увеличение сурьмянистости ($Sb/(Sb+As)$) в ходе кристаллизации.

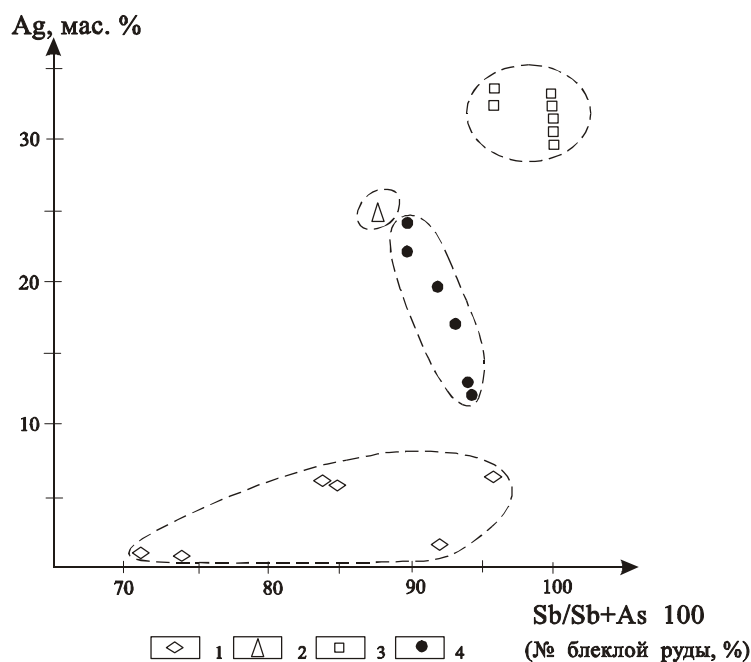


Рис. 19. Вариации состава блеклых руд в координатах Ag (мас.%) – № блеклой руды

1 – прикорневая часть Второго Приконтактового тела (гор.-135 м); 2 – средняя часть Второго Приконтактового тела (гор.+5 м); 3 – верхняя часть Второго, Первого и Пятого Приконтактовых тел (гор. +285 м); 4 – Больничная залежь (гор. +75 м и +145 м)

Fig. 19. Ag content in fahlore (wt %) versus fahlore number

1 – Root zone of the Second Contact orebody (–135 m level); 2 – middle zone of the Second Contact orebody (+5 m level); 3 – upper zone of the Second, First, and Fifth Contact orebodies (+285 m level); 4 – Bol'nichny ore lode (+75 and +145 m levels)

Кроме того, в процессе рудоотложения содержание цинка в блеклых рудах чаще снижается, а содержание железа – возрастает (Спиридонов, 1987).

Установленная картина изменения химического состава блеклых руд Партизанского месторождения, скорее свидетельствует в пользу отсутствия резких перепадов физико-химических параметров минералообразования и демонстрирует эволюцию рудообразующего флюида в пространстве и во времени.

Известно, состав блеклых руд зависит от многих параметров рудоотложения. Поэтому выявленные различия в соотношениях компонентов, входящих в состав изученных блеклых руд, могут быть вызваны разными причинами.

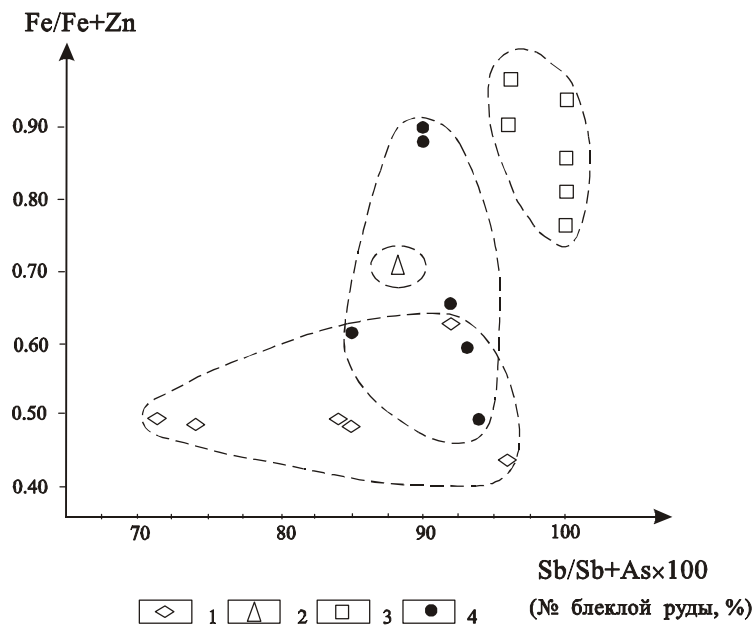


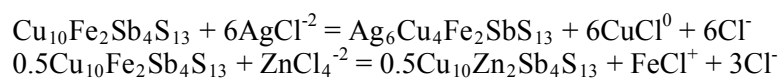
Рис. 20. Вариации состава блеклых руд в координатах Fe/Fe+Zn – № блеклой руды

1 – прикорневая часть Второго Приконтактового тела (гор.-135 м); 2 – средняя часть Второго Приконтактового тела (гор.+5 м); 3 – верхняя часть Второго, Первого и Пятого Приконтактовых тел (гор. +285 м); 4 – Больничная залежь (гор. +75 м и +145 м)

Fig. 20. Fe/(Fe + Zn) in fahlore versus fahlore number

1 – Root zone of the Second Contact orebody (–135 m level); 2 – middle zone of the Second Contact orebody (+5 m level); 3 – upper zone of the Second, First, and Fifth Contact orebodies (+285 m level); 4 – Bol’nichny ore lode (+75 and +145 m levels)

Известно, состав блеклых руд зависит от многих параметров рудоотложения. Поэтому выявленные различия в соотношениях компонентов, входящих в состав изученных блеклых руд, могут быть вызваны разными причинами. Было высказано предположение, что изменение концентраций солей, например NaCl, в растворе может влиять на соотношение Ag/(Ag+Cu) в блеклой руде (Sack, Loucks, 1985). Данный вывод основывается на том, что перенос серебра и меди гидротермальными растворами происходил в виде хлоридных комплексов, и эти элементы характеризуются различной стехиометрией комплексов. Обменные реакции между тетраэдритом и хлоридными комплексами серебра и меди, между тетраэдритом и хлоридными комплексами железа и цинка в растворе:



сдвигаются вправо при снижении активности хлора в растворе, что должно способствовать повышению соотношений $Ag/(Ag+Cu)$ и $Fe/(Fe+Zn)$ в тетраэдрите.

Заслуживает внимание и модель фракционной кристаллизации блеклой руды из гидротермального раствора (Hackbarth, Petersen, 1984), объясняющая изменение в этих минералах соотношений Sb к As и Cu к Ag . В соответствии с их моделью, ранняя блеклая руда, отлагающаяся ближе к источнику растворов, обогащена медью и мышьяком вследствие того, что вхождение указанных элементов в этот минерал более предпочтительно по сравнению с серебром и сурьмой. По мере развития процесса кристаллизации происходит обеднение раствора медью и мышьяком и обогащение сурьмой и серебром. Это приводит к тому, что начинается отложение блеклых руд, более богатых серебром и сурьмой. Согласно предложенной модели, состав блеклых руд, отложившихся на разных уровнях глубинности (и, соответственно, в разные периоды минералоотложения), зависит от химизма начального раствора (соотношения в нем Cu , Ag , Sb и As) и коэффициента распределения элементов между жидкой и твердой фазами, который определяется температурой, давлением и активностями компонентов в растворе.

По опубликованным данным (Бортников и др., 1987; Гамянин, Бортников, 1989), увеличение концентрации железа в блеклой руде обусловлена не столько высоким содержанием этого элемента в растворе, сколько снижением температуры и активности серы рудообразующего флюида. Поэтому даже из раствора с высокой концентрацией железа, но при высокой активности серы должны отлагаться блеклые руды с низким содержанием железа, а последнее будет кристаллизоваться в сульфидной форме (в виде пирита - при высокой активности серы, в виде пирротина и арсенопирита - при относительно меньшей активности серы). Такой вывод сделан на основании изучения распределения Fe и Zn в сосуществующих блеклых рудах и сфалерите, выявившее корреляцию между железистостью этих минералов. Поскольку содержание Fe в сфалерите – функция температуры и активности серы, логично предположение, что эти параметры определяют и железистость блеклых руд (Гамянин, Бортников, 1989). Установленное ранее, при исследовании температур гомогенизации флюидных включений в сфалерите из парагенетической ассоциации с блеклыми рудами, снижение температуры минералообразования в вертикальном сечении гидротермальной колонны во времени (Раткин и др., 1994), вполне объясняет пониженные содержания железа в блеклой руде и сфалерите глубоких горизонтов Второго Приконтактного тела даже в условиях высокой концентрации железа в растворе. Кроме того, имеются свидетельства некоторого уменьшения активности серы на заключительном этапе формирования Партизанского месторождения, когда было образовано наибольшее количество фрейбергита. Фрейбергит из сульфосольно-галенит-халькопиритовой ассоциации II этапа минерализации, характеризующийся максимальными содержаниями серебра и железа, наблюдается в парагенетической ассоциации с сульфоантимонитами серебра, для состава которых характерен постоянный дефицит серы. Более подробно этот вопрос обсуждается в главе 7.

5.2.4. Висмутовые минералы

УСЛОВИЯ ЛОКАЛИЗАЦИИ И ОБЩАЯ МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВИСМУТОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

Общей особенностью распределения висмутовой минерализации на Партизанском месторождении является приуроченность ее к наиболее высоко-температурной фации продуктивной галенит-сфалеритовой ассоциации, характерной для прикормовой зоны Приконтактных рудных тел и практически для всего вертикального диапазона Больничной рудной залежи.

Во Втором Приконтактном рудном теле висмутовая минерализация представлена самородным висмутом, сульфосолями лиллианит-густавитового ряда, козалитом, галенобисмутитом, муммеитом, Ag-содержащим хейровскиитом, виттитом, селенистым жозеитом А, хедлейитом, серебро-висмут-содержащим галенитом, висмутсодержащей блеклой рудой. Перечисленные висмутовые минералы образуют в сфалерите, доминирующем на нижних горизонтах Второго рудного тела, как мономинеральные обособления, так и простые и сложные полиминеральные сростки, пространственно тяготеющие к выделениям Ag-Vi-содержащего галенита. Ag-Pb-Vi сульфосоли, образующие микровключения и вроски в Ag-Vi-содержащем галените, нередко контактируют здесь с другими обычными сульфидами и оксидами: халькопиритом, пирротинном, арсенопиритом, магнетитом. В одном из подобных полиминеральных сростков, впервые для скарново-полиметаллических руд Дальнегорского района, обнаружено выделение самородного золота в тесном сростании с самородным висмутом и сульфосолю ряда густавит-лиллианит. Присутствие в рудах самородного золота подтверждено на рентгеновском микроанализаторе JXA-5 в МГУ (аналитик Н.Е. Сергеева).

Многие Ag-Pb-Vi сульфосоли Второго Приконтактного тела наблюдаются в тонких мирмекитовидных сростаниях друг с другом или с Ag-Vi-содержащим галенитом, что свидетельствует о, вероятно, имевшем место распаде или разложении каких-то ранних минеральных соединений висмута (прото-минералов) на наблюдаемые минеральные составляющие. Например, полиминеральные сростки, состоящие из Ag-Vi-содержащего галенита, обильных микровыделений самородного висмута и халькопирита, вполне могли возникнуть при разложении айкинита за счет входящих в его состав элементов. Подтверждением этого предположения может служить химический состав галенита в одном из этих сростков. В его составе на микрозонде установлены (мас.%): Pb – 81.58; Ag – 0.13; Vi – 2.09; Cu – 0.52; S – 13.50.

В пределах **Больничной рудной залежи** устанавливается несколько иной качественный состав и объем висмутовой минерализации. Особенностью залежи являются ее большие размеры. И висмутовая минерализация здесь, хотя и характеризуется значительно меньшим разнообразием минеральных видов, но распространена на гораздо большем вертикальном диапазоне. Из природных висмутовых соединений здесь установлены самородный висмут, Vi-содержащий Ag-тетраэдрит и Ag-Vi-содержащий галенит. Наиболее распространен Ag-Vi-

содержащий галенит, образующий в матриксе сфалерита мелкую вкрапленность прожилково-петельчатой формы. Именно с этой вкрапленностью галенита тесно ассоциированы обильные микровключения самородного висмута.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ХИМИЗМ ВИСМУТОВЫХ МИНЕРАЛОВ

А. Висмут самородный

Является одним из самых распространенных минералов висмута в рудах глубоких горизонтов Партизанского месторождения. Наиболее разнообразный характер его выделений отмечается в минеральных агрегатах Второго Приконтактового тела. Чаще всего он образует мономинеральные обособления округлой формы размером от 10 до 800 мкм в поперечнике в матриксе сфалерита, а также микровключения в Ag-Vi-содержащем галените, образующем прожилково-петельчатую вкрапленность в сфалерите (рис. 15 А, Е). Для многих крупных выделений самородного висмута характерно двойниковое строение и сильная анизотропия, что свидетельствует о возможной его перекристаллизации (Годовиков, Колонин, 1964). Заметная доля висмута самородного связана с Ag-Vi-содержащим галенитом, являющимся компонентом в составе полифазных обособлений в матриксе сфалерита. Обычно в Ag-Vi-содержащем галените (матильдогалените) рассматриваемый минерал образует обильную мелкочешуйчатую, иногда мирмекитовидную вкрапленность совместно с тонкими вростками сульфосолей висмута, халькопирита и пирротина (рис. 15 В). Иногда висмут самородный выполняет трещины и интерстиции зерен ранее образованного арсенопирита (из допродуктивной кварц-арсенопиритовой ассоциации) (рис. 15 Д). Отдельные зерна самородного висмута наблюдаются в сростании с удлиненными пластинчатыми выделениями сульфосолей и сульфотеллуридов висмута (козалит, лиллианит-густавит, галенобисмутит, селеножозеит А, муммеит) (рис. 15 Б; рис. 21 А, В, Г), реже с тетраэдритом (рис. 15 Г).

В рудах Больничной залежи основное количество самородного висмута заключено в матильдогалените, образующем прожилково-петельчатую вкрапленность в матриксе сфалерита. Размер зерен висмута обычно не превышает 20 мкм. Наиболее крупные его выделения (до 70 мкм в поперечнике) встречены в полиминеральных сростках в нерудном матриксе скарна (геденбергит). В микроассоциации с висмутом в этих сростках отмечаются халькопирит, пирротин, Ag-тетраэдрит и алларгентум (рис. 16).

Все исследованные выделения самородного висмута имеют соломенно-желтый цвет, характеризуются высокой отражательной способностью, отчетливой или малозаметной анизотропией, подвержены светотравлению.

Состав самородного висмута в изученных рудных телах Партизанского месторождения (табл. 17) показывает определенную зависимость от микропарагенезиса, в котором наблюдаются его выделения. Наиболее простым составом характеризуются выделения самородного висмута, образующие мономинеральные обособления в матриксе сфалерита. Для данных выделений висмута характерна лишь микропримесь цинка в количестве 0,51-0,77 мас.%. Для выделений самородного висмута, образующего совместные сростания с Ag-Pb-Vi сульфо-

солями (табл. 18, ан. 4, 5), кроме цинка (0,36-1,04 мас.%) характерны также примеси серебра (0,37-1,27 мас.%) и свинца (0,53-0,57 мас.%). Самородный висмут, образующий обильную тонкую вкрапленность (2-20 мкм в поперечнике) в агрегате Ag-Bi-содержащего галенита, характеризуется аномально высоким содержанием свинца (1,21 мас.%), и незначительными содержаниями цинка (0,17 мас.%) и серебра (0,01 мас.%). Наиболее широкий спектр микропримесей характерен для самородного висмута, находящегося в микропарагенезисе с тетраэдритами. Для него характерен практически весь набор минералообразующих блеклые руды элементов (табл. 18, ан. 8). Типоморфным элементом всех выделений самородного висмута Второго Приконтактового рудного тела является цинк.

Средняя микротвердость самородного висмута из Второго Приконтактового тела составляет 15 кгс/мм² (10 замеров).

Состав самородного висмута Больничной рудной залежи имеет свои отличительные особенности. Типоморфными элементами-примесями висмута здесь являются сурьма, мышьяк и теллур (табл. 17).

Средняя микротвердость самородного висмута Больничной залежи имеет повышенное значение относительно литературных данных – 39 кгс/мм² (13 замеров). Возможно, это связано с присутствием в его составе достаточно заметных концентраций сурьмы и мышьяка.

Б. Сульфосоли, теллуриды и сульфоселенотеллуриды висмута

Кристаллохимическая классификация и рациональная номенклатура висмутовых сульфосолей издавна представляет собой специальную проблему в минералогии. Как правило, минералы Ag-Pb-Bi(Sb)-S системы представляют собой нестехиометрические соединения, образующие гомологические ряды (Мозгова, 1982). Большое сходство состава и дебаеграмм некоторых представителей группы висмутовых сульфосолей до сих пор вызывает терминологические споры.

Ряд минералов (бенжаминит, хейровскиит, канницарит и др.) не единожды были дискредитированы и снова восстановлены как самостоятельные минеральные виды, иногда под другими наименованиями. Например, хейровскиит под собственным наименованием "хейровскиит" стал известен лишь в 1971 году (Klominsky et al., 1971), хотя соединения близкого состава открыты давно и именовались в разное время гунгарритом, вартаитом, беегеритом, ашамальмитом (Конюшок, Некрасов, 1987).

Химический состав Ag-Pb-Bi сульфосолей Партизанского месторождения изучен микрорентгеноспектральным методом на микроанализаторах JXA-5A и Camebax. Предваряя описание особенностей химического состава конкретных минералов, приведем краткое изложение методики расчета кристаллохимических формул висмутовых сульфосолей, детально разработанной E. Makovicky и S. Karup-Moller (Makovicky, Karup-Moller, 1977 а; 1977 б; Makovicky, 1977).

Среди сурьмяных и висмутовых сульфосолей известно много соединений, структура которых является производной от структуры лиллианита Pb₃Bi₂S₆, и в связи с этим они рассматриваются как члены лиллианитовой гомологической серии (ЛГС). Кристаллические структуры членов ЛГС

Таблица 17

Химический состав висмута самородного (мас %)

№ п/п	Bi	Pb	Ag	Zn	Cu	Fe	Sb	As	S	Te	Сумма	Микропарагенезис висмута самородного
-------	----	----	----	----	----	----	----	----	---	----	-------	--------------------------------------

Второе Приконтактовое рудное тело

1	99,20	–	–	0,77	–	–	–	–	–	–	99,97	Вкрапленность мономинеральных зерен Bi в матриксе сфалерита
2	98,92	–	–	0,67	–	–	–	–	–	–	99,59	
3	97,91	–	–	0,51	–	–	–	–	–	–	98,42	
4	96,32	0,57	1,27	1,04	–	–	–	–	–	–	99,20	Bi в сростании с Ag-Bi-Pb-сульфосолями ряда лиллианит-густавит
5	97,55	0,53	0,37	0,36	–	–	–	–	–	–	98,81	
6	96,83	1,21	0,01	0,17	–	–	–	–	–	–	98,22	Bi из тонкозернистого полиминерального агрегата (галенит, Ag-Bi-Pb-сульфосоли, сульфиды Fe)
7	98,48	0,49	0,01	–	–	–	–	–	–	–	98,98	Bi в сростании с муммелитом и селеножозеитом А
8	96,4	1,36	0,01	0,84	0,16	0,09	0,86	–	0,1	–	99,82	Bi в сростании с Fe-тетраэдритом

Больничная рудная залежь

9	99,0	–	–	–	–	0,1	0,7	0,5	–	0,1	100,40	Bi из полиминерального сростка в ассоциации с галенитом, тетраэдритом, алларгентумом (рис. 16)
10	99,8	–	–	–	–	0,1	0,3	0,3	–	0,1	100,60	

Примечание. Анализы выполнены на электронных микроанализаторах JXA-5A (ДВГИ ДВО РАН) и «Самбах» (СВКНИИ ДВО РАН). Прочерк – не обнаружено.

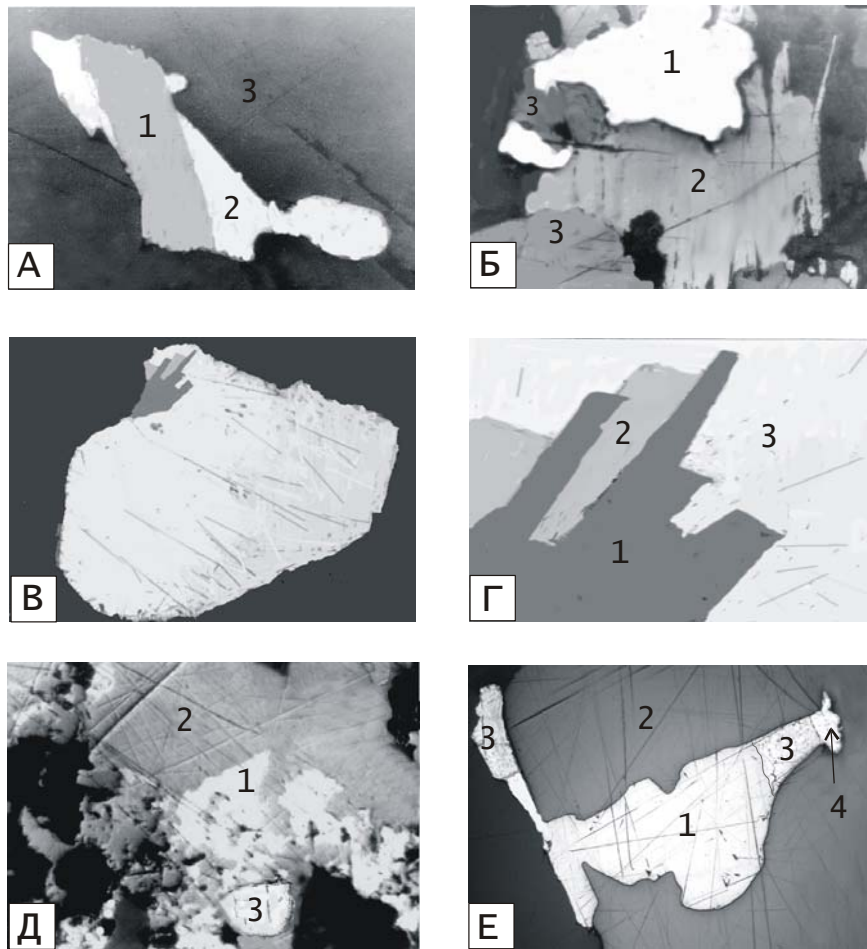


Рис. 21. Характер выделений висмутовых минералов в рудах Второго Приконтактового тела (гор. – 135 м)

А – срастание пластинчатого выделения козалита (1) и самородного висмута (2); 3 – сфалерит. Аншл. 571/15. Увел. 300; **Б** – срастание арсенопирита (1), “волокнистого” галенобисмутита (2) и сфалерита (3) в геденбергитовом скарне. Аншл. 571/3. Увел. 300; **В, Г** – тесное прорастание муммеита (?) (1) и сульфоселенотеллурида висмута (2) в периферической части крупного (≈ 340 мкм в поперечнике) зерна самородного висмута (3); **В** – общий вид срастания. Увел. 200; **Г** – фрагмент рис. 21 В. Увел. 800. **Д** – микровыделения хедлейита (1) в галените (2); 3 – самородный висмут. Аншл. 571/15. Увел. 400. **Е** – мелкое выделение золота (4) в ассоциации с самородным висмутом (3), галенитом (1), сфалеритом (2). Аншл. 571/15. Увел. 400

Fig. 21. Microstructures of Bi-bearing base-metal ores of the Second Contact orebody (–135 m level)

A – intergrowth of cosalite (1) and native bismuth (2); (3) – sphalerite; sample 571/15, magn. 300; **Б** – intergrowth of arsenopyrite (1), galenobismutite (2) and sphalerite (3) in hedenbergite skarn; 571/3, magn. 300; **В, Г** – intimate intergrowth of mummeite (1) and sulfotelluride Bi (2) occupying the peripheric part of large grain (≈ 340 mkm in diameter) of native bismuth (3); **В** – general view, magn. 200; **Г** – a fragment of 16 В, magn. 800. **Д** – small flakes of hedleyite (1) in galena (2); (3) – native bismuth; sample 571/15, magn. 400; **Е** – small grain of native gold (4) in association with native bismuth (3), galena (1), and sphalerite (2); sample 571/15, magn. 400

состоят из чередующихся слоев с галенитоподобной структурой, двояных по плоскости (131) галенитовой структуры и расположенных параллельно плоскости (010). Между галенитоподобными слоями в плоскости двойникования находятся тригональные координационные призмы, которые, согласно E. Makovicky и S. Karup-Møller (1977), заняты атомами свинца. В октаэдрах галенитоподобных слоев в висмутовых сульфосолях статистически размещаются атомы свинца и висмута.

Гомологи различаются по величине галенитоподобных слоев. Каждую из перемежающихся групп галенитоподобных слоев можно охарактеризовать числом N - числом октаэдров в диагональной цепочке атомов, проходящей через галенитоподобный слой. Величина N , определяющая толщину галенитоподобных пластин, является важной структурной характеристикой, так как именно в октаэдрических слоях может иметь место изоморфное замещение $2Pb \leftarrow Ag + Bi$ (именуемое "густавитовым").

Описанные выше кристаллическая структура и "густавитовое" замещение $2Pb \leftarrow Ag + Bi$ в октаэдрических слоях однозначно определяют формулу N -го лиллианитового гомолога (NL) в следующем виде: $Pb_{N-1-2X} Bi_{2+X} Ag_X S_{N+2}$, где N - количество октаэдров в определенном сечении галенитоподобного слоя; X - коэффициент гетеровалентного "густавитового" замещения, соответствующий количеству серебра в формульной ячейке минерала.

Таким образом, из данных химического анализа должны устанавливаться две неизвестные величины: N и степень замещения x для данного N . Существует два способа определения величины N по результатам химических анализов.

(1). N определяется из отношения $Me/S=N+1/N+2$ или, что проще, $(Bi+Pb+Ag)=N+1$, где значения Bi , Pb , и Ag соответствуют количествам висмута, свинца и серебра в формульной ячейке.

(2). N определяется из соотношения $Pb:Bi:Ag$ в исследуемых минеральных фазах. В конечном варианте формула расчета имеет следующий вид:

$$N = -1 + \frac{1}{Bi_i + \frac{Pb_i}{2} - \frac{1}{2}}$$

(для нормализованных атомных количеств $Ag_i + Bi_i + Pb_i = 1$).

Коэффициент замещения x устанавливается из рассчитанной кристаллохимической формулы, так как его значение соответствует количеству серебра в формульной ячейке минерала. При $X = 0$ кристаллохимическая формула сульфовисмутитов лиллианит-густавитового ряда отвечает составу лиллианита, а при $X = 1$ - идеальному 100%-ному густавиту. При $X > 1$ (свыше 100% замещения) члены ряда называются сверхзамещенными.

Если исследованные фазы ЛГС принадлежат лиллианит-густавитовому ряду твердых растворов с $N = 4$, процент замещения свинца висмутом и серебром удобно находить по формуле: $\% \text{ Гус.} = \frac{X}{X_{\max}} \times 100$. Так как для $Z = 4$ (Z -число

формульных единиц в элементарной ячейке) $X_{\max} = \frac{N-2}{2}$, то $\% \text{ Гус.} = \frac{200x}{N-2}$.

Отсюда состав конкретной фазы записывается как Gu_{20} , Gu_{75} и т.д.

В других случаях процентное содержание крайнего замещенного члена может определяться по формуле, предложенной Е. Makovicky и S. Karup-Moller:

$$\% \text{ Гус.} = 1 - \frac{2Bi_i - Pb_i - 1}{6\left(\frac{Pb_i}{2} + Bi_i - \frac{5}{6}\right)}, \text{ где } Pb_i + Ag_i + Bi_i = 1$$

По данным микрозондового анализа (табл. 18), химический состав изученных сульфосолей варьирует в следующих пределах (в мас.%): Ag – 1,74-15,68; Pb – 1,96-49,2; Bi – 30,4-63,26; S – 15,3-17,04. В ряде анализов отмечаются примеси цинка (0,07-0,92), сурьмы (0,1-0,51) и меди (0,1-0,26). Кроме того, для ряда сульфосолей висмута характерна изоморфная примесь селена, а теллур образует собственные минералы.

Приводя имеющиеся сведения о соединениях висмута, сознаем, что для точной идентификации минеральных видов, кроме данных по химическому составу, весьма желательны и рентгенометрические исследования. Но, к сожалению, из-за очень малого размера выделений висмутовых минералов и тонкого срастания их друг с другом получить рентгенограммы пока удалось только для козалита. Остается надеяться, что в будущем будет возможность применить современные методы микродифракции к установленным и новым находкам сульфосолей висмута, что позволит уточнить их свойства и принадлежность к определенным минеральным видам.

Сульфосоли лиллианит-густавитового ряда ($Pb_3Bi_2S_6$ - $AgPbBi_3S_6$). Во Втором Приконтактовом теле установлен довольно широкий ряд промежуточных членов лиллианит-густавитового ряда, состав которых колеблется от G_{30} до G_{82} (табл. 18, рис. 22). Кроме главных компонентов – Bi, Pb, Ag S – во многих минеральных выделениях присутствует примесь цинка, в единичных индивидах ряда – примеси сурьмы и меди. Один анализ в характеризуемом ряду, содержащий, по данным расчета степени замещения свинца серебром и висмутом, 82 мол.% густавитового минала, очень близок к конечному серебряному члену ряда твердых растворов лиллианит-густавит. На диаграмме состава Ag-Bi-Pb сульфосолей (рис. 17) минерал этого состава занимает отчетливо обособленное положение от остальных членов ряда, располагаясь вблизи точки теоретического состава густавита. Таким образом, данный индивид Ag-Bi-Pb сульфосоли отнесен к собственно густавиту.

Минералы лиллианит-густавитового ряда образуют удлиненные узкие широкопластинчатые выделения в срастании с самородным висмутом или наблюдаются в виде лейстовидных и ксеноморфных вростков в Ag-Bi-содержащем галените. Индивид густавита обнаружен в виде пятнистого участка в матриксе крупного выделения самородного висмута (см. рис. 15 Б). В этом же зерне висмута отмечаются пластинчатые выделения сульфосоли лиллианит-густавитового ряда состава G_{30} . В отраженном свете минералы лиллианит-густавитового ряда белого цвета с отчетливым голубым оттенком.

Рядом с промежуточными членами ряда собственно густавит характеризуется заметно более низким отражением. Двуотражение в воздухе незаметное, анизотропия от умеренной до сильной. Микротвердость сульфосолей лиллианит-густавитового ряда колеблется от 140 до 185 кгс/мм². Средняя микротвердость густавита по 2 замерам составляет 168 кгс/мм².

Козалит ($Pb_2Bi_2S_5$) – один из наиболее распространенных сульфосолей в ассоциации висмутсодержащих минералов месторождения. Он представлен игольчатыми и пластинчатыми кристаллами в сростании с самородным висмутом (рис. 21 А) и агрегатом мелких зерен в полиминеральных сростках совместно с самородным висмутом, Ag-Bi-содержащим галенитом, халькопиритом, пирротинном, арсенопиритом.

В отраженном свете козалит имеет белый цвет, отражение его близко к галенитовому. Двуотражение в воздухе незаметное, анизотропия умеренная. Микротвердость козалита колеблется от 95 до 150 кгс/мм² (9 замеров) и в среднем составляет 120 кгс/мм².

Химический состав козалита представлен в таблице 18. Кроме главных компонентов в минерале присутствуют устойчивая примесь серебра в количестве 1,74-3,45 мас.% и непостоянная примесь цинка в пределах 0,15-0,86 мас.%. Кристаллохимические формулы всех трех анализов козалита соответствуют стехиометрическому составу Me_4S_5 . Толщина галенитоподобных слоев (N) в структуре козалита, определенная из данных химического анализа по соотношению атомных количеств Ag:Bi:Pb, варьирует от 3,0 до 3,44. Содержание "густавитового" компонента изменяется от 29 до 62%.

Диагностика козалита подтверждена и рентгенометрически (табл. 19). Рассчитанные межплоскостные расстояния и параметры элементарной ячейки козалита близки к приводимым в справочниках. Небольшие различия в значениях параметров элементарной ячейки козалита, установленное для исследованных проб, обусловлены, вероятно, разным уровнем концентрации серебра. Для сравнения в таблице приведены рентгеновские данные для козалита Высокогорского месторождения (Финашин и др., 1980).

Галенобисмутит – ($PbBi_2S_4$). Редок, обнаружен в виде мелких (до 0,5 мм) лучистых и волокнистых агрегатов зерен в сростании со сфалеритом, арсенопиритом, галенитом (рис. 21 Б). Отражение галенобисмутита близкое к галениту, цвет белый, анизотропия отчетливая до сильной. Состав галенобисмутита удовлетворительно пересчитывается на кристаллохимическую формулу, близкую к теоретической (табл. 19). Особенности его химизма – повышенное содержание примеси цинка (до 0,92 мас.%) и присутствие примеси селена (0,12 мас.%).

Виттит – ($Pb_5Bi_6S_{14}$) относится к редким малоизученным Pb-Bi-сульфосолям. На Партизанском месторождении установлен впервые. Диагностирован по составу (мас.%): Bi – 48,09; Pb – 35,54; S – 16,18; Zn – 0,49. Обычное для виттита изоморфное замещение серы селеном в исследованной фазе отсутствует.

Виттит встречен в виде таблитчатых выделений в тесном сростании с самородным висмутом. В отраженном свете под микроскопом виттит имеет белый цвет с голубоватым оттенком, близкое к галениту отражение, сильную анизотропию. Средняя микротвердость виттита равна 84 кгс/мм² (3 замера).

Муммеит ($Ag_{3,5}Bi_{7,5}S_{13}$) – новая, недавно открытая сульфосоле висмута. Заявка на его открытие была подана в КНМНМ ММА в 1990 году (Mumme, 1990). Настоящая находка муммеита – первая в России. К сожалению, обнару-

Таблица 18

**Химический состав Ag-Pb-Bi и Pb-Bi сульфосолей,
сульфоселенотеллурида и теллурида висмута (мас.%)**

N п/п	Минерал	Ag	Pb	Bi	ZN	Cu	Sb	S	Se	Te	Сумма	N _{хим}	% Гус.
1	Промежу- точные члены ряда лиллианит- густавит	2,52	39,61	40,60	0,59	0,26	0,51	15,75	–	–	99,84	3,88	30
2		2,75	38,95	41,26	0,14	–	–	16,23	–	–	99,33	3,76	35
3		4,48	36,92	42,45	0,07	–	–	16,15	–	–	100,07	4,26	43
4		4,14	35,63	44,01	0,16	–	–	16,20	–	–	100,14	3,88	48
5		4,80	35,69	43,24	–	–	0,20	16,33	–	–	100,26	4,18	48
6		5,68	33,96	43,90	–	–	–	15,67	–	–	99,21	4,43	56
7		5,19	32,10	46,40	–	–	0,20	16,26	–	–	100,15	3,86	61
8		5,30	30,43	48,54	–	–	–	16,50	–	–	100,77	3,67	68
9	Густавит	9,26	20,53	51,86	–	–	–	16,81	–	–	98,46	4,40	82
10	Козалит	1,74	33,04	43,37	0,86	–	–	16,50	–	–	99,51	3,0	29
11		2,73	34,84	44,56	–	–	–	16,00	–	–	98,13	3,44	39
12		3,45	28,77	48,76	0,15	–	–	16,41	–	–	97,54	3,0	62
13	Галено- бисмутит	–	27,19	54,49	0,92	–	–	16,64	0,12	–	99,36	–	–
14	Виттит	–	35,54	48,09	0,49	–	–	16,18	–	–	100,3	–	–
15	Муммеит (^{8.76} P)	15,68	1,96	63,26	0,25	–	–	16,62	2,42	–	100,19	–	131
16	Фаза № 1 (?)	2,62	47,80	32,49	–	–	0,50	15,86	–	–	99,27	5,13	22
17	Селенистый жозеит А (?)	0,01	0,66	79,30	0,92	–	–	6,03	4,24	7,10	98,26	–	–
18	Хедлейит	–	–	73,36	0,47	–	–	0,04	–	22,5	96,37	–	–

Примечание. Анализы выполнены на рентгеновских микроанализаторах JXA-5A (ДВГИ ДВО РАН) и Camebax (СВКНИИ ДВО РАН). Прочерк – не обнаружено.

Приложение к таблице 18

№ анализа в табл. 18	Кристаллохимические формулы
Ag -Bi-Pb сульфосоли лиллианит-густавитового ряда <i>Теоретический состав: {Pb_{(N-1)-2X} Bi_{2+X} Ag_X }₅ S₆</i>	
1	{(Ag _{0.28} Cu _{0.05}) _{0.33} (Pb _{2.29} Zn _{0.11}) _{2.40} (Bi _{2.33} Sb _{0.05}) _{2.38} } _{5.11} S _{5.89}
2	{Ag _{0.31} (Pb _{2.25} Zn _{0.03}) _{2.28} Bi _{2.36} } _{4.95} S _{6.06}
3	(Ag _{0.49} Pb _{2.12} Bi _{2.41}) _{5.02} S _{5.98}
4	{Ag _{0.45} (Pb _{2.04} Zn _{0.03}) _{2.07} Bi _{2.49} } _{5.01} S _{5.99}
5	{Ag _{0.52} Pb _{2.03} (Bi _{2.44} Sb _{0.02}) _{2.46} } _{5.01} S _{6.00}
6	(Ag _{0.63} Pb _{1.97} Bi _{2.52}) _{5.12} S _{5.87}
7	{Ag _{0.57} Pb _{1.82} (Bi _{2.62} Sb _{0.02}) _{2.64} } _{5.03} S _{5.97}
8	(Ag _{0.57} Pb _{1.71} Bi _{2.71}) _{4.99} S _{6.00}
Густавит <i>Теоретический состав (Ag Pb Bi₃)₅ S₆</i>	
9	Ag _{0.99} Pb _{1.14} Bi _{2.85} S _{6.02}
Козалит <i>Теоретический состав (Pb₂ Bi₂)₄ S₅</i>	
10	(Ag _{0.16} Pb _{1.58} Zn _{0.13} Bi _{2.05}) _{3.92} S _{5.08}
11	(Ag _{0.25} Pb _{1.67} Bi _{2.12}) _{4.04} S _{4.96}
12	(Ag _{0.32} Pb _{1.36} Zn _{0.02} Bi _{2.29}) _{3.99} S _{5.02}
Галенобисмутит <i>Теоретический состав Pb Bi₂ S₄</i>	
13	(Pb _{0.99} Zn _{0.11}) _{1.10} Bi _{1.97} (S _{3.92} Se _{0.01}) _{3.93}
Виттит <i>Теоретический состав Pb₅ Bi₆ S₁₄</i>	
14	(Pb _{4.69} Zn _{0.21}) _{4.90} Bi _{6.30} S _{13.81}
Муммент (^{8,76} P) <i>Теоретический состав Ag_{3,5} Bi_{7,5} S₁₃</i>	
15	Ag _{3.45} (Bi _{7.19} Pb _{0.23} Zn _{0.09}) _{7.51} (S _{12.31} Se _{0.73}) _{13.04}
Неназванная сульфосоли (фаза No 1) <i>Теоретический состав Me₆ S₇</i>	
16	{Ag _{0.35} Pb _{3.30} (Bi _{2.22} Sb _{0.06}) _{2.28} } _{5.93} S _{7.07}
Селеножозеит А (?) <i>Теоретический состав Bi₄ (Te,Se) S₂</i>	
17	(Bi _{3.83} Zn _{0.14} Pb _{0.03}) _{4.0} (Te _{0.56} Se _{0.54}) _{1.10} S _{1.90}
Хедлейит <i>Теоретический состав Bi₂ Te</i>	
18	(Bi _{1.97} Zn _{0.04}) _{2.01} Te _{0.99}

женная новая сульфосоли в силу малых размеров ее кристаллов не могла быть подвергнута рентгеновскому исследованию, тем не менее результаты микронного анализа и специальные пересчеты с учетом схематической кристаллохимической формулы павонитовых гомологов достаточно однозначно свидетельствуют о ее принадлежности к муммеиту. Муммеит обнаружен в составе ассоциации висмутовых минералов Второго Приконтактного тела в периферической части крупного (340 мкм в поперечнике) зерна самородного висмута в соразмерном сростании с другим редким минералом висмута - селеножозеитом А (см. рис. 16 В, Г). Муммеит образует пучкообразный агрегат удлиненных пластинчатых кристаллов размером 7×40 мкм. В отраженном свете муммеит светло-серый, его отражательная способность заметно ниже, чем у находящегося с ним в контакте сульфоселенотеллурида висмута. Двухотражение очень слабое, анизотропия ясная. Внутренние рефлексии отсутствуют. Средняя микротвердость (по 2 замерам) составляет 144 кгс/мм².

Муммеит относится к павонитовым гомологам. Конституция павонитовых гомологов, являющаяся более сложной, чем лиллианитовых, разработана Е. Makovicky, S. Karup-Moller, W.G. Mumme (Karup-Moller, Makovicky, 1986; Makovicky, Mumme, 1979; Mumme, 1990). Структура минералов, принадлежащих к гомологической группе павонита, напоминает лиллианитовую, также построена из сдвойникованных галенитоподобных пластин, но толщина одной обязательно составляет один октаэдр. Различаются они, следовательно, длиной октаэдрической цепочки "Р", расположенной по диагонали толстой галенитоподобной пластины. То есть, величина Р (номер павонитового гомолога) соответствует числу слабдеформированных октаэдров Me^{окт}S в толстом галенитоподобном слое (Me^{окт}=Ag, Pb, Bi). Е. Makovicky и W. Mumme предложена общая кристаллохимическая формула павонитовых гомологов: Me_{p+1} PMe₂ S_{p+5} (Makovicky, Mumme, 1979). Номер павонитового гомолога вычисляется из его химического состава по формуле:

$$P = \frac{7 - 6Bi - 3(Pb + Cu)}{2Bi + (Pb + Cu) - 1}$$

(для нормализованных атомных количеств Ag_i + Bi_i + Pb_i = 1)

При пересчете химического анализа муммеита Партизанского месторождения на 24 атома получена следующая эмпирическая формула: Ag_{3.45}(Bi_{7.19}Pb_{0.23}Zn_{0.09})_{7.51}(S_{12.31}Se_{0.73})_{13.04}, которая может быть представлена в упрощенном виде, согласно схематической формуле павонитовых гомологов, как (Ag_{3.5}Bi_{5.5})₉Bi₂S₁₃. Номер исследованной фазы павонитового гомолога муммеита, вычисленный из его химического состава, равен 8,76.

Особенностью химического состава характеризуемой сульфосоли является высокое содержание в ней примеси селена (2,42 мас.%), замещающего серу. Данный минеральный вид можно отнести к "замещенному" муммеиту, так как здесь имеет место частичная замена Ag и Bi на Pb и Zn. Положение состава муммеита на диаграмме Ag–Bi(Sb)–Pb (см. рис. 22) свидетельствует о достаточной близости его состава к бенжаминиту (⁷P), отличаясь от последнего большим содержанием серебра, достигающим в муммеите 15,68 мас.%, тогда как в бенжамините оно составляет 11-12 мас.%.

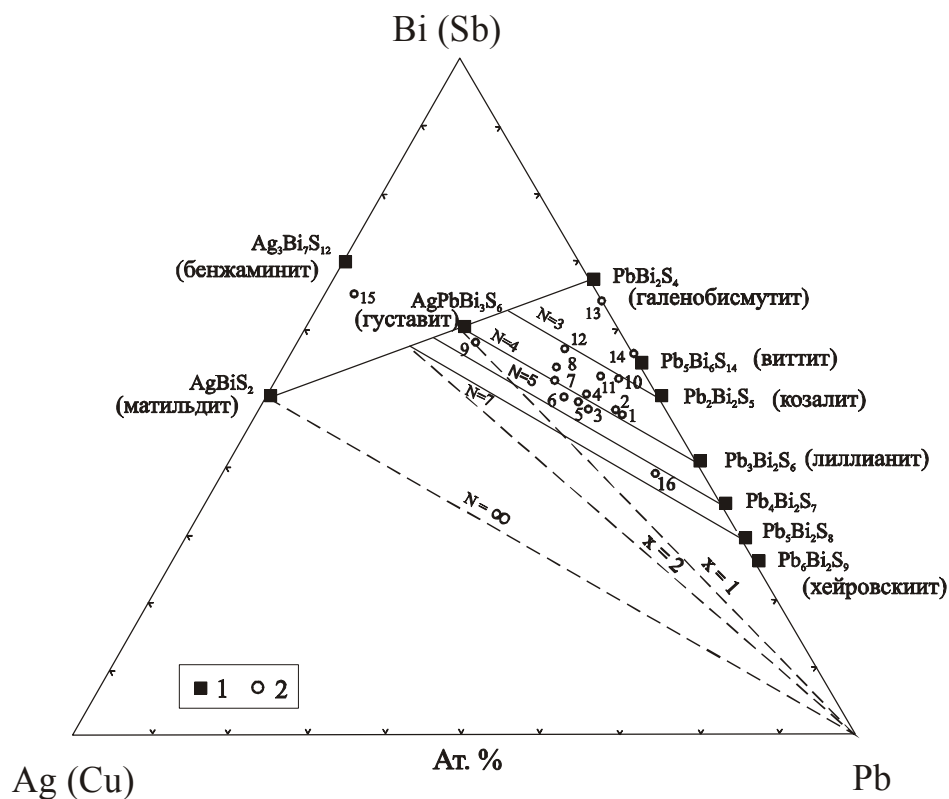


Рис. 22. Диаграмма состава Ag-Bi-Pb и Pb-Bi сульфосолей из прикорневой части Второго Приконтактового тела, гор. -135 м
 1 – теоретический состав; 2 – состав изученных сульфосолей. Цифры около точек на диаграмме соответствуют номерам анализов в таблице 18

Fig. 22. Composition of Ag-Bi-Pb и Pb-Bi sulfosalts from the root zone of the Second Contact orebody plotted on the Ag(Cu)-Bi(Sb)-Pb diagram
 1 – theoretical composition; 2 – composition of the sulfosalts studied. Numbers of points correspond to analysis number in Table 18

Из известных павонитовых гомологов более высокие содержания серебра известны только в бородаевите (^{12}P) – 18 мас. % (Ненашева и др., 1992).

Кроме вышеохарактеризованных идентифицированных сульфосолей висмута, в составе ассоциации висмутовых минералов установлены и названные сульфосоли.

Неизвестная сульфосоль $\{Ag_{0.35} Pb_{3.30} (Bi_{2.22} Sb_{0.06})_{2.28}\}_{5.93} S_{7.07}$ (фаза № 1) встречена в ассоциации с сульфосолями лиллианит-густавитового ряда (G_{u43} , G_{u48}), тонкозернистой вкрапленностью самородного висмута и халькопи-

рита в матриксе Ag-Bi-содержащего галенита. Размер таблитчатых кристалликов неидентифицированной фазы № 1 не превышает 20 мкм. Цвет – голубовато-белый, по отражению близка к галениту, двуотражение слабое, анизотропия умеренная. Микрорентгеноспектральный анализ обнаруженной сульфосоли (табл. 18, ан. 16) удовлетворительно пересчитывается на обобщенную формулу Me_6S_7 . На диаграмме Ag-Bi(Sb)-Pb точка анализа этого минерала приурочена к конноде N=5, располагаясь недалеко от точки с теоретическим составом $Pb_4Bi_2S_7$ (сульфосоли данного идеального состава в природе не отмечена). Однако, исходя из имеющихся в литературе данных (Виноградова и др., 1992), сульфовисмутиты свинца с составами, лежащими в промежутке $Pb_4Bi_2S_7 - Pb_6Bi_2S_9$, следует относить к твердым растворам хейровскиита. В настоящее время однозначно определить, имеем ли мы дело в указанном интервале составов с хейровскиитом или новой неизвестной сульфосолью, не представляется возможным.

Кроме сульфосолей висмута в составе галенит-сфалеритовой ассоциации обнаружены висмутовые минералы, содержащие значительные количества селена и теллура (теллурид висмута – хедлейит и редкий сульфоселенотеллурид висмута).

Хедлейит (Bi_2Te) Образует мелколистоватые выделения размером до 3-15 мкм в матриксе матильдогаленита (рис. 21 Д) в ассоциации с тонкочешуйчатым висмутом самородным, сульфосолями лиллианит-густавитового ряда, козалитом, халькопиритом, пирротинном. Перечисленные минералы часто образуют мирмекитовидные текстуры.

В отраженном свете хедлейит белый с розовато-кремовым оттенком. В изолированных выделениях мало отличим от тонкозернистого висмута самородного. В сростках с висмутом – нейтрально белый. Анизотропия сильная. Двуотражение очень слабое. Малые размеры выделений минерала не позволили получить точные характеристики его микротвердости. Химический состав характеризуемого теллурида висмута (табл. 18, ан. 18.) идентичен теоретическому составу хедлейита – Bi_2Te . Для хедлейита Партизанского месторождения характерна небольшая примесь цинка (0,47 мас.%).

Сульфоселенотеллурид висмута – *селеножозеит А (?) – $Bi_4(Te,Se)S_2$* встречен в единичном обособлении. Установлен в краевой части округлого зерна самородного висмута в виде пятнистого выделения размером около 40 мкм в поперечнике в тесном срастании с пучком узкопластинчатых кристаллов муммеита (рис. 21 В, Г). Цвет сульфотеллурида висмута белый, отражение близкое к галениту, заметно более высокое, чем у находящегося с ним в контакте муммеита. Минерал умеренно анизотропный, двуотражение незаметно. Средняя микротвердость по данным двух замеров составляет 86 кгс/мм². По содержанию Bi, S и суммарной концентрации Te и Se минерал хорошо рассчитывается на формулу жозеита А. Но рассматриваемая фаза, в отличие от стандартного жозеита А, характеризуется очень высоким, максимальным из известных литературных данных, содержанием селена – 4,24 мас.%. Возможно, этот минерал можно именовать селеножозеитом А. Но не исключено, что данный сульфоселенотеллурид висмута относится к новому минеральному виду.

Таблица 19

Дифрактограммы козалита

Партизанское месторождение Второе Приконтактовое тело				Высокогорское месторождение (Финашин, Литаврина, 1980)	
Козалит, обр. 571/15-1		Козалит, обр. 571/15-2		Козалит, обр. Ф-759	
I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å
3	4.08	3	4.09	–	–
3	3.99	3	3.98	1	3.97
3	3.90	3	3.90	–	–
4	3.72	4	3.72	–	–
3	3.63	3	3.63	–	–
9	3.36	9	3.38	10	3.42
3	3.27	4	3.28	5	3.31
–	–	2	3.22	–	–
3	3.06	2	3.07	–	–
9	2.95	8	2.95	8	2.94
5	2.80	6	2.805	5	2.81
1	2.65	2	2.652	–	–
2	2.14	3	2.137	3	2.13
7	2.04	7	2.04	8	2.03
3	1.905	4	1,907	–	–

Параметры элементарной ячейки

$a_0 = 19,050$	$a_0 = 19,0640$
$b_0 = 23,890$	$b_0 = 23,915$
$c_0 = 4,025$	$c_0 = 4,035$
$V_{\text{яч}} = 1832,01$	$V_{\text{яч}} = 1839,72$

Примечание. Условия съемки: дифрактометр ДРОН-3; излучение – Cu K α ; 40 kv \times 20 ma; эталон – SiO $_2$. Аналитик – Т.Б. Афанасьева.

Приведенные данные по висмутовой минерализации Партизанского месторождения свидетельствуют о следующих главных закономерностях ее проявления на Партизанском месторождении.

Протогенная висмутовая минерализация, включавшая совместно присутствующие козалит, лиллианит и некоторые другие ранние минеральные соединения висмута, по мере развития рудного процесса и понижения температуры

гидротерм испытывала определенные интерминерализационные преобразования, выразившиеся в широком развитии симплектических и мирмекитовидных сростаний висмутовых сульфосолей, самородного висмута, Ag-Vi-содержащего галенита, халькопирита.

Присутствие висмутовых минералов в Pb-Zn рудах является типоморфным признаком их принадлежности к прикорневым частям рудных тел.

5.3. Минералого-геохимическая зональность скарново-рудных тел как основа локального прогноза распространения оруденения на глубину

Изложенные выше данные о высокой степени изменчивости рудных тел, а также отсутствие прямых корректных геологических критериев оценки возможной практической значимости выявляемой рудной минерализации определяют необходимость использования для этой цели минералого-геохимических признаков. Близповерхностные условия формирования скарново-полиметаллических рудных тел определили однообразный характер изменения температуры и давления флюидов в объеме каждой из воздымающихся гидротермальных струй. Это однообразие проявилось в типовой фациальной минералого-геохимической зональности скарновых полиметаллических месторождений района. Достаточно контрастные различия корневых, средних и вершинных частей рудных тел делают возможным по их единичным сечениям оценить распространенность оруденения на глубину и тем самым дать их прогнозную оценку. Это проиллюстрировано таблицей 20.

Таблица 20

Минералого-геохимические показатели для прогнозной оценки скарново-рудных тел на глубину

	Показатели вертикальной минералого-геохимической зональности	Типовые ситуации различных уровней глубинности рудных тел		
		Нижняя часть рудных тел	Средняя часть рудных тел	Верхняя часть рудных тел
Н Е Р У Д Н Ы Е А С С О Ц И А Ц И И				
К	Тип метасоматитов	Ильваит-гранат-геденбергитовые скарны	Геденбергитовые скарны	Кварц-кальцитовый метасоматит
		<i>Минеральный состав пироксена, мол. %</i>		
Р	Геденбергит	> 80	~ 60-70	~ 50
	Йохансенит	< 20	~ 30-40	~ 50
Р У Д Н Ы Е А С С О Ц И А Ц И И				
Т	Особенности состава главных типоморфных минералов	<i>Сфалерит</i>		
		Fe, мас. %	2-4	4-7
Sn, г/т		< 2	~ 10	> 20
<i>Галенит</i>				
Bi, мас. %		1.0 - 5.0	0.005 - 0.5	< 0.001
Ag, мас. %		0.2 - 1.5	0.02 - 0.05	~ 0.1
Sb, мас. %		< 0.01	~ 0.05	~ 0.1
<i>Блеклые руды</i>				
Ag/Ag+Cu		0.50	0.71	0.92
Fe/Fe+Zn		0.06	0.44	0.55

Окончание табл. 20

К Р И Т Е Р И И	Другие типоморфные минералы		Висмут самородный, Ag-Bi и Bi сульфосоли, магнетит, гематит, пирротин	Марказит	Фрейбергит, стефанит, пираргирит, серебро самородное, акантит, пирит, марказит, халькопирит
	Геохимические показатели зональности	Bi/Pb+Zn × 10 ³	> 1.0	0.1-1.0	< 0.1
		Ag/Pb+Zn × 10 ³	> 1.0	0.1-1.0	> 1.0
		Sb/Pb+Zn × 10 ³	< 0.3	0.1-1.0	> 1.0
		Bi/Sb	< 0.1	0.1-1.0	> 10
П	Ожидаемая протяженность рудных тел на глубину, м		< 100	250-300	~ 400
О	Извлекаемость Bi и Ag в свинцовый концентрат при переработке руд		Низкая	Высокая	Средняя
Г	Ожидаемое Pb/Zn		< 0.5	0.8	~ 1.0
Н					
О	<i>Примечание.</i> Прогнозные оценки приложимы к крутопадающим телам средней протяженности (при мощности 2-3 м в горизонтальном сечении); крупные тела характеризуются более растянутой зональностью, мелкие тела – более сжатой.				
З					

ГЛАВА 6

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕКСТУРНО-СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ РУД СЕРЕБРО-СУЛЬФОСОЛЬНОГО ЭТАПА МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Процесс формирования Партизанского месторождения завершился отложением минеральных агрегатов позднего серебро-сульфосольного этапа, в ходе развития которого был сформирован основной объем серебряной минерализации. Минеральные образования серебро-сульфосольного этапа, как отмечалось в главе 4, развиты преимущественно в самых верхних частях рудных тел и иногда в периферийных частях месторождения. О временном отрыве серебро-сульфосольного этапа от предшествующего скарново-полиметаллического свидетельствует локальное брекчирование рудных агрегатов I этапа. Кроме того, Ю.К. Пустов (1990) в своей диссертации доказал наложение серебряной ассоциации на пострудные (по отношению к скарново-полиметаллическим минеральным ассоциациям) дайки базальтов.

Наиболее детально минеральные агрегаты серебро-сульфосольного этапа изучены на горизонте +285 м Второго Приконтактного рудного тела (сульфосольно-галенит-халькопиритовая ассоциация) и на северо-восточном фланге месторождения (на границе с боросиликатным месторождением, где в палеогидротермальных полостях бороносных скарнов встречена необычная мышьяково-сурьмяная ассоциация).

6.1. Минералы сульфосольно-галенит-халькопиритовой ассоциации

Минеральные агрегаты сульфосольно-галенит-халькопиритовой ассоциации образуют гнездовидные обособления и прожилки, пересекающие полиметаллические руды I этапа минералообразования или цементируют брекчированные агрегаты ранних сульфидов. При этом наблюдается интенсивное замещение и преобразование ранее отложенных минералов.

Характерной особенностью сульфосольно-галенит-халькопиритовой ассоциации является широкое развитие в ее составе серябряных и серебросо-держающих минералов, образующих обильную микровкрапленность в матрице главных сульфидов ассоциации - галенита II и халькопирита III.

А. Главные рудообразующие минералы

Главным и наиболее ранним сульфидом сульфосольно-галенит-халькопиритовой ассоциации является *галенит II* (галенит I развит в продуктивной галенит-сфалеритовой ассоциации скарново-полиметаллического этапа). Обычно галенит II наблюдается в виде прожилков, пересекающих более ранний сульфидный агрегат, и гнездообразных обособлений в кварц-карбонатной породе.

По данным количественного спектрального анализа, галенит II содержит не менее 0,077% Ag и 0,14% Sb (содержания Bi при этом очень незначительные

– 0,0008%) (табл. 13). Минераграфическое изучение галенита II показало, что основная доля повышенных концентраций Ag и Sb обусловлена многочисленными микровключениями разнообразных сульфосолей серебра, акантита, самородного серебра. Однако микрозондовым методом были исследованы и участки галенита II, свободные от каких либо видимых минеральных микровключений. В двух проанализированных точках определены серебро в пределах 0,02-0,07% и сурьма – 0,02-0,04%. Как известно, роль твердых растворов миаргиритового типа в природе далеко не первостепенна, но в ограниченных количествах твердые растворы в системе $AgSbS_2-PbS$ вполне допустимы.

В одной из проанализированных точек галенита II обнаружено повышенное содержание серебра (0,37 мас.%) без следов сурьмы и висмута (в пределах чувствительности электронного зонда). Согласно Van Hook (1960), даже при весьма высоких температурах (700°C) растворимость Ag_2S в галените составляет всего 0,4 мол.% Ag_2S . Скорее всего, в данном участке галенита присутствуют тонкие микровключения самородного серебра или акантита, невидимые под оптическим микроскопом.

Вторым по распространенности минералом характеризующей ассоциации является *халькопирит (III)*, который образует каймы обрастания вокруг сфалерит-галенитовых агрегатов раннего этапа минерализации, формирует пятнистые обособления в периферических частях секущих прожилков галенита II или в нерудном (кварц-кальцитовом) матриксе породы. По данным микрозондового анализа, кроме главных минералообразующих элементов (Fe, Cu, S), в халькопирите установлены примеси цинка (0,2 мас.%), серебра (0,2 мас.%) и ртути (0,3 мас.%). Количественный спектральный анализ показывает, что типоморфной особенностью халькопирита горизонта +285 м Второго Приконтактного тела является присутствие в нем олова в количестве 220 г/т. Поскольку монофракция халькопирита III, подвергнутая спектральному анализу, весьма вероятно, состояла частично и из зерен халькопирита II (I этап минерализации), следует иметь в виду, что обнаруженная концентрация олова представляет собой некоторый усредненный результат.

Халькопирит III, также как и галенит II, содержит большое количество микровключений серебряных минералов: фрейбергита, стефанита, акантита. Причем, размер их, как правило, более крупный, чем в галените и местами измеряется первыми миллиметрами.

В небольших количествах в составе сульфосольно-галенит-халькопиритовой ассоциации присутствует и *сфалерит II*, образующий мелкие, более темные (относительно продуктивного сфалерита I этапа) выделения с ситовидной, “ячеистой” микроструктурой поверхности. Этот сфалерит, как правило, наблюдается на контакте галенита и халькопирита, формируя прерывистую цепочку очень мелких (5-10 мкм) выделений (рис. 23 А). Реже сфалерит II наблюдается в виде мелких (20-30 мкм) включений в поле развития галенита II, нередко в сростании с минералами серебра. По данным электронно-зондового анализа, сфалерит II содержит аномально высокую примесь марганца (1,21 мас.%) и меди (2,27 мас.%). Для сфалерита II характерна и более высокая железистость (9,34 мас.%).

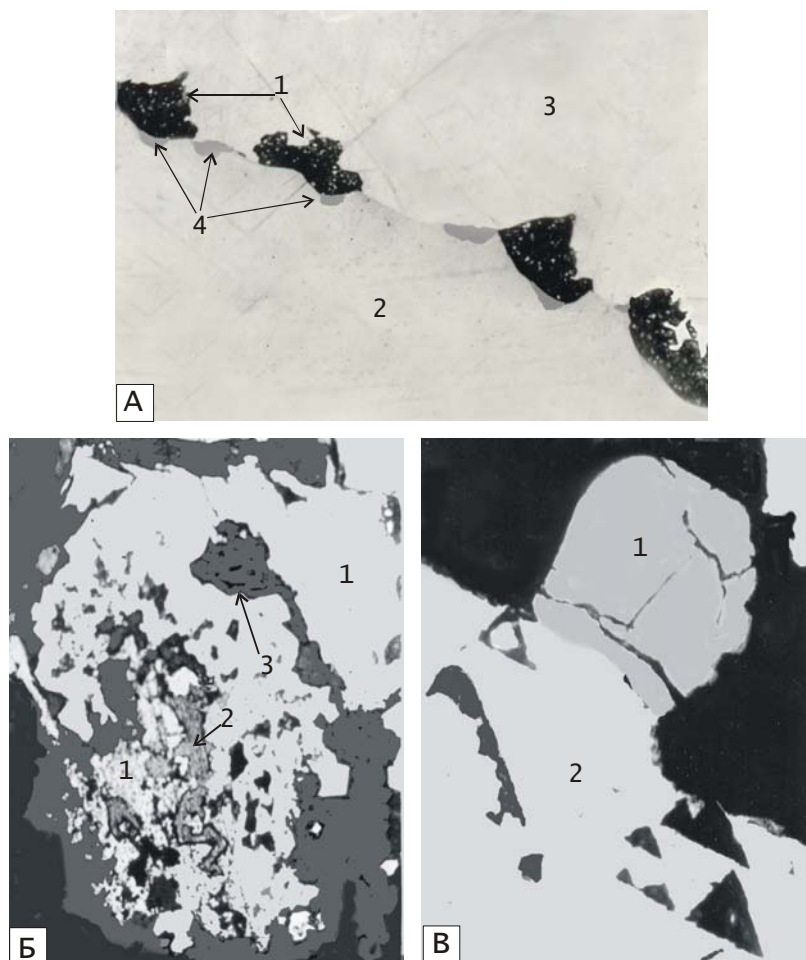


Рис. 23. Микротекстуры серебросодержащих руд из верхней части Второго Приконтактового рудного тела, гор. +285 м (II серебро-сульфосольный этап, сульфосольно-галенит-халькопиритовая ассоциация)

А – цепочка мелких зерен сфалерита III (1) вдоль контакта галенит II (2)–халькопирит II (3); в ассоциации со сфалеритом III отмечаются мелкие выделения фрейбергита (4). Аншл. 536/2-1. Увел. 400; **Б** – марказит-пиритовый агрегат (1), корродируемый стефанитом (2) и акантитом (3) (полуколичественный электроннозондовый анализ). Аншл. 536/2-3. Увел. 200. **В** – выделение пираргирита (1) на контакте галенита (2) с нерудным минералом (черное). Аншл. 536/2-4. Увел. 200

Fig. 23. Microstructures of Ag-bearing base-metal ores from the upper zone of the Second Contact orebody (+ 285 m level); (silver-sulfosalt stage II, sulfosalt-galena-chalcopyrite assemblage)

A – the diminutive grains of sphalerite III (1) along contact galena II (2) – chalcopyrite II (3). Sphalerite III contains intimately associated tiny grains of freibergite; sample 536/2-1, magn. 400; **B** – marcasite-pyrite aggregate (1) corroded by small intergrowth aggregates of stephanite (2) and acanthite (3) (were identified by semiquantitative microprobe analysis); sample 536/2-1, magn. 200; **B** – pyrrargyrite (1) associated with galena II (2); (3) - gangue mineral; sample 536/2-4, magn. 200

Б. Минералы серебра

Фрейбергит является наиболее распространенным минералом серебра в описываемой ассоциации. Он формирует мелкие (3-60 мкм) овальные, червеобразные, ксеноморфные включения в галените II (рис. 10 А) и халькопирите III. При этом обогащенные фрейбергитом участки галенита II приурочены обычно к его контактам с сульфидами раннего этапа. В агрегатах галенита II, окаймленных халькопиритом III, наблюдаются более крупные выделения фрейбергита (до 300 мкм в поперечнике).

Фрейбергиты, ассоциированные с галенитом II и халькопиритом III, имеют близкий химический состав и представлены существенно сурьмянистыми разновидностями, в которых железо преобладает над цинком. Содержание серебра варьирует от 29.24 до 33.06 мас.%. Результаты анализов блеклых руд и типоморфные особенности их химизма детально освещены в разделе 5.2.3. главы 5.

Стефанит относится к характерным сульфоантимонитам серебра рассматриваемой ассоциации. Образует ксеноморфные мономинеральные включения и прожилковидные выделения в матриксе халькопирита III (рис. 10 Г), залечивает микротрещины внутриминерализационного брекчирования более ранних рудных агрегатов, отмечается в оторочках, развитых вокруг кристаллов и агрегатов зерен пирита и марказита (рис. 23 Б). Химический состав стефанита приведен в таблице 21. Как видно из приведенных анализов, стефанит характеризуется постоянным присутствием в своем составе примесей меди и мышьяка и непостоянным - железа и висмута. Типоморфной особенностью стефанита является также микропримесь селена (0,20-0,22 мас.%). Средняя микротвердость стефанита по двум замерам равна 127 кгс/мм².

Пираргирит отмечается в сульфосольно-галенит-халькопиритовой ассоциации очень редко. Он образует мелкие выделения в интерстициях халькопирита III. По оптическим характеристикам пираргирит очень близок к стефаниту и под микроскопом отличается от последнего лишь наличием ярко-красных внутренних рефлексов. В одном из аншлифов зерно пираргирита обнаружено на контакте галенита II с карбонатом (рис. 23 В). По данным рентгеноспектрального анализа, минерал представлен чисто сурьмяным членом ряда красных серебряных руд (табл. 21). Состав изученного пираргирита отличается от теоретического небольшим избытком серебра при дефиците серы. В качестве примесей в пираргирите установлены 2,62% меди, 0,37% железа и 0,38% цинка.

Акантит встречается в незначительных количествах и является одним из самых поздних минералов сульфосольно-галенит-халькопиритовой ассоциации. Пространственно он связан с фрейбергитом и стефанитом, образуя примазки, тонкие прожилки и гнезда размером до нескольких десятков микрон в поперечнике, в которых иногда отмечается тонкая "сыпь" самородного серебра. Чаще всего акантит выполняет трещины спайности в галените II (рис. 10 Б), формирует прожилки в халькопирите II и образует (реакционные?) каймы вдоль линии контакта галенита II с карбонатом (рис. 10 В), встречается в минеральных

Таблица 21

**Состав минералов серебра из руд серебро-сульфосольного этапа (Второе Приконтактовое тело, гор. +285 м).
Данные локального рентгеноспектрального анализа в аншлифах, мас. %**

№ обр.	Минерал	Ag	Cu	Fe	Zn	Bi	Sb	As	S	Se	Сумма	Кристаллохимические формулы
536/2	Стефанит	64,46	0,56	0,61	–	–	17,71	0,65	15,14	0,20	99,33	$(Ag_{4,80}Cu_{0,07}Fe_{0,09})_{4,96}(Sb_{1,17}As_{0,07})_{1,24}(S_{3,79}Se_{0,02})_{3,81}$
		66,52	0,43	–	–	0,88	14,24	0,23	14,71	0,22	97,23	$(Ag_{5,10}Cu_{0,06}Bi_{0,03})_{5,19}(Sb_{0,97}As_{0,03})_{1,00}(S_{3,79}Se_{0,02})_{3,81}$
536/2	Пираргирит	60,54	2,62	0,37	0,38	–	20,12	–	16,58	–	100,61	$(Ag_{3,03}Cu_{0,22}Fe_{0,04}Zn_{0,03})_{3,32}Sb_{0,89}S_{2,79}$
536/3	Акантит	83,35	2,45	–	–	–	–	–	13,93	–	99,73	$(Ag_{1,86}Cu_{0,09})_{1,95}S_{1,05}$
		84,03	1,02	0,44	–	0,84	–	0,30	12,69	–	99,32	$(Ag_{1,93}Cu_{0,04}Fe_{0,02}Bi_{0,01})_{2,0}S_{0,99}$

Примечание. Анализы выполнены на электронном микроанализаторе JXA-5A (аналитик – В.И. Сапин; ДВГИ ДВО РАН).
Прочерк – не обнаружено.

каймах замещения вокруг агрегатов пирита и марказита (рис. 23 Б). В отраженном свете акантит светло-серый с голубоватым оттенком. Двуотражение и анизотропия очень слабые. Внутренние рефлексы отсутствуют. Средняя микротвердость акантита равна 36 кгс/мм² (10 замеров). Химический состав акантита приведен в таблице 21. Из таблицы видно, что разные зерна акантита различаются спектром микропримесей. Отмечается лишь постоянная примесь меди (до 2,45 мас.%).

6.2. Минералы мышьяково-сурьмяной ассоциации

На крайнем северо-восточном фланге Партизанского месторождения, где мелкие тела полиметаллических скарнов сменяются объемной зоной боросиликатных скарнов (Дальнегорское боросиликатное месторождение), в одной из продушин были обнаружены скопления необычных для месторождения рудных минералов – *самородного мышьяка, стибарсена, самородной сурьмы* (Симаненко, Раткин и др., 1994).

Обнаруженная продушина имела зияние диаметром около 20 см. Ее стенки были инкрустированы шестоватыми кристаллами кварца длиной 10-15 мм. В “придонной” части полости кристаллы кварца плотно облекались черными на поверхности, но оловянно-белыми на свежем сколе концентрически-зональными минеральными почками мышьяка и стибарсена (рис. 24 А), а в “кровле” – аналогичный полосчатый агрегат образовал отслоившиеся от кварцевой подложки корки (рис 24 Б). Чередующиеся в разрезе минеральных почек полосы отличаются толщиной (от 0.1 до 1-2 мм), окраской и составом. Некоторые полосы мышьяка содержат обильные тонкие включения, оптически диагностированные как твердые битумы. Иногда насыщенность этими включениями столь велика, что снижается отражательная способность мышьяка, но чаще пылевидные включения тяготеют лишь к границам полосок, оттеняя их параллельно-волнистые и зубчатые границы.

При микроскопическом изучении в отраженном свете полированных шлифов было установлено, что в составе характеризуемых агрегатов всегда присутствует минеральная смесь двух фаз: либо мышьяка и стибарсена, либо сурьмы и стибарсена.

Известно, что при высоких температурах мышьяк и сурьма образуют в любых пропорциях твердые растворы, распадающиеся при охлаждении. Согласно Р.Е. Wretblad (1941), существуют три гомогенные фазы: фаза, богатая мышьяком (самородный мышьяк), фаза, богатая сурьмой (самородная сурьма) и интерметаллическое соединение стибарсен, содержащее 62 мас.% Sb и 38 мас.% As (известное также под названием аллемонтит II). Сrostки стибарсена с зернами чистой сурьмы и срастания стибарсена с чистым мышьяком

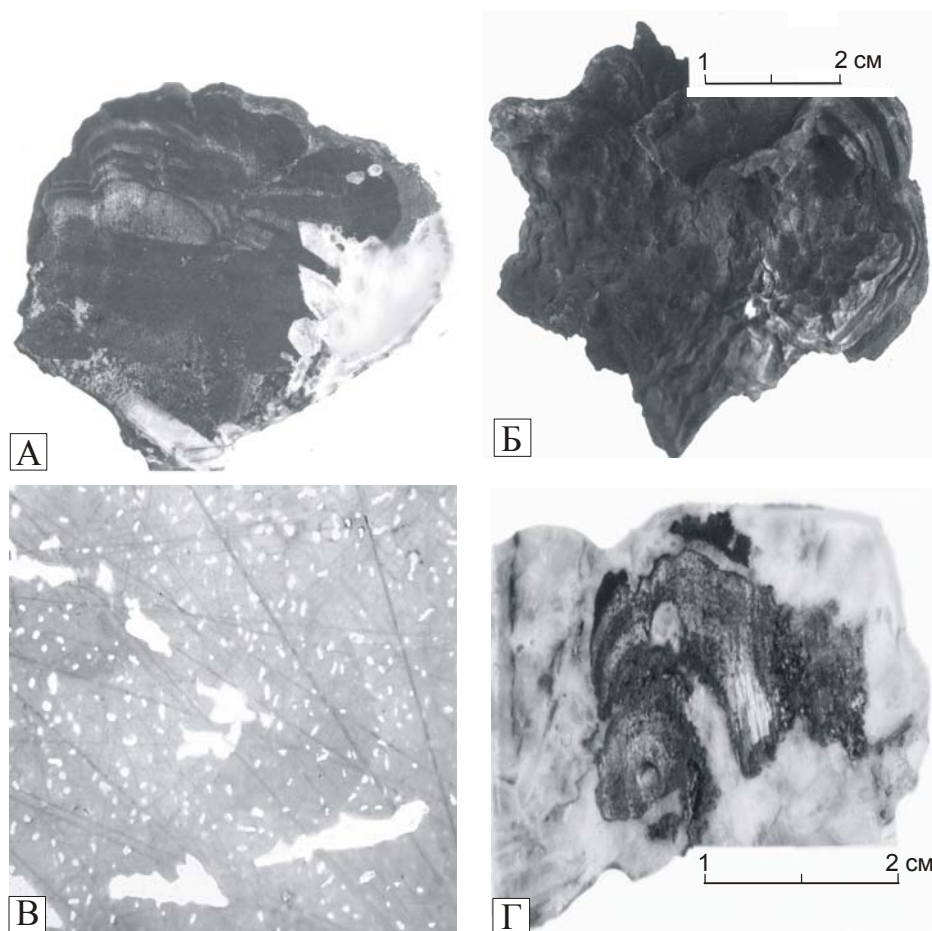


Рис. 24. Текстуры минеральных агрегатов самородного мышьяка и стибарсена

А – концентрически-зональное строение почковидного агрегата самородного мышьяка и стибарсена, облегающего идиоморфные кристаллы кварца в нижней части полости (плоский срез). Обр. Дм/2. Натур. Величина; **Б** – коркообразный агрегат аллемонтита III (смесь самородного мышьяка и стибарсена), отслоившегося при уплотнении от стенки полости. Обр. Дм/3; **В** – характер вкрапленности стибарсена (более светлая фаза) в матрице самородного мышьяка. Аншл. Дм/2. Увел. 200; **Г** – округлый агрегат самородной сурьмы и аллемонтита I в кальците. Обр. Дм/4

Fig. 24. Microstructures of mineral aggregates of native arsenic and stibarsen

A – idiomorphic quartz crystals in lower portion of cavity are surrounded with concentrically-zoned reniform mass of native arsenic and stibarsen; sample Dm/2, natural size. **B** – A crust-like accumulation of allemontite III (natural alloy of variable composition, mixture of native arsenic and stibarsen; sample Dm/3. **V** – grainy or lamellar grains of stibarsen (lighter phase) in matrix of native arsenic; sample Dm/2; magn. 200. **Г** – rounded agglomeration of native stibium and allemontite I within calcite; sample Dm/4

Таблица 22

Данные рентгеноструктурных исследований минералов группы мышьяка и антимонита

Самородный мышьяк		Стибарсен		Самородная сурьма		Стибарсен		Антимонит, ассоциирующий с аллемонитом I			
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
3	3.530	3	3.607	3	3.75	3	3.62	5	5.64	2	2.76
10	2.779	10	2.937	10	3.11	1	3.34	3	5.04	1	2.67
7	2.056	5	2.139	8	2.24	10	2.94	1	3.98	4	2.52
8	1.884	5	2.019	8	2.15	5	2.03	10	3.56	1	2.23
5	1.773	3	1.661	3	1.876	2	1.846	2	3.12	2	2.10
6	1.559	–	–	5	1.769	2	1.809	2	3.04		
3	1.290	–	–	2	1.554	3	1.767				
1	1.200	–	–	2	1.447	3	1.671				
Параметры элементарной ячейки											
a = 3.7659		a = 4.0345		a = 4.3016		a = 4.0542		a = 11.1986			
b = 3.7659		b = 4.0345		b = 4.3016		b = 4.0542		b = 11.2988			
c = 10.6235		c = 10.8208		c = 11.2599		c = 10.8519		c = 3.8277			
V _{яч} = 130.48		V _{яч} = 152.50		V _{яч} = 180.43		V _{яч} = 154.40		V _{яч} = 484.32			

Примечание. Условия Съёмки – дифрактометр ДРОН-3, излучение – Cu K_α, 40kV X 25 ма, внешний эталон – SiO₂.

Аналитик – Т.Б. Афанасьева.

Таблица 23

**Состав минералов группы мышьяка, леллингита и антимонита.
Данные локального рентгеноспектрального анализа в аншлифах, мас. %**

Компо- ненты	Самородный мышьяк			Стиб- арсен	Самород- ная сурьма	Стиб- арсен	Леллингит	Антимонит
	т. 1	т. 2	т. 3					
	1	2	3					
Fe	–	–	–	–	–	–	27,62	–
S	–	–	–	–	–	–	1,33	25,94
As	93,74	96,82	89,90	34,82	4,93	35,55	68,51	2,26
Sb	5,25	1,77	8,80	65,84	95,91	64,23	0,13	71,37
Cu	–	–	–	–	0,23	0,21	1,91	0,12
Сумма	98,99	98,59	98,70	100,66	101,07	99,99	99,55	99,69

Кристаллохимические формулы:

1. $(As_{0,97} Sb_{0,03})_{1,00}$
2. $(As_{0,99} Sb_{0,01})_{1,00}$
3. $(As_{0,96} Sb_{0,04})_{1,00}$
4. $(Sb_{0,54} As_{0,46})_{1,00}$
5. $(Sb_{0,92} As_{0,08})_{1,00}$
6. $(Sb_{0,53} As_{0,47})_{1,00}$
7. $Fe_{1,01} (As_{1,87} S_{0,08} Sb_{0,03})_{1,98}$
8. $Sb_{2,05} (S_{2,84} As_{0,11})_{2,95}$

Примечание. Точки измерения (т.1 – т. 3) расположены по нормали к слоистой структуре минеральной почки. Анализы выполнены на микроанализаторе JXA-5A (аналитик – В.И. Сапин, ДВГИ ДВО РАН). Прочерк – не обнаружено.

в минералогической литературе называются аллемонтит I и аллемонтит III, соответственно (Минералы, т.1, 1960). Все перечисленные разновидности аллемонтита обнаружены в изученных минеральных агрегатах.

Смесь мышьяка и стибарсена (аллемонтит III) слагает концентрически-слоистые почки в центре полостей. Преобладающей фазой в почках является мышьяк. Стибарсен образует густую вкрапленность округлых и червеобразных

мельчайших телец в матриксе мышьяка. Количество стибарсена не постоянно в разных слоях, варьирует от 10-15 до 30-40 %. Иногда в матриксе мышьяка отмечаются участки с укрупненными выделениями стибарсена в виде вытянутых лейст с извилистыми границами (рис. 24 В).

Самородный мышьяк имеет под микроскопом нейтральный (белый) цвет. Отражательная способность, хотя и высокая, но не резко выраженная металлическая, около 50-55%. Двуотражение и анизотропия отчетливые, в блеклых тонах. Характерных для мышьяка двойников в изученных образцах не наблюдалось. Средняя микротвердость мышьяка равна 155 кгс/мм² (6 замеров). Межплоскостные расстояния самородного мышьяка и параметры его элементарной ячейки, по данным проведенных рентгеноструктурных исследований, соответствуют стандартным (табл. 22). В ходе изучения химического состава мышьяка на электронном микроанализаторе (табл. 23) установлено, что он постоянно содержит примесь сурьмы (от 1,7 до 8,8 мас.%). При этом ее количество варьирует от полоски к полоске. Других элементов-примесей (в пределах чувствительности зонда) не обнаружено.

Стибарсен, так же как и мышьяк, в полированных шлифах белый, но более высокоотражающий (65-70%). Двуотражение не заметно, эффекты анизотропии слабые. Средняя микротвердость стибарсена – 144 кгс/мм² (10 замеров). По данным рентгеноспектрального анализа, химический состав стибарсена отклоняется от стандарта в сторону обогащенности мышьяком (табл. 23). Отмечена примесь меди (0,21 мас.%). Размеры элементарной ячейки изученного стибарсена промежуточные между размерами ячеек самородного мышьяка и самородной сурьмы (табл. 22).

Расположенные рядом (на расстоянии 0,2-0,5 м) с описываемой продукцией мелкие палеогидротермальные полости выполнены аналогичными минеральными агрегатами. Одна из них имеет отчетливо зональное строение: по периферии кварц, ближе к центру - кальцит и непосредственно в центре – рудный агрегат (рис. 24 Г). Кальцит содержит дендритовидные, прожилковидные и гнездообразные выделения самородной сурьмы и стибарсена (аллемонит I). Графический рисунок сростаний указанных фаз по внешнему облику напоминает тонкую смесь аллемонита III. Более светлой фазой, образующей каплевидные включения в стибарсеновом матриксе, здесь является самородная сурьма. Иногда сурьма образует мономинеральные прожилки или пятнистые выделения в матриксе стибарсена.

Стибарсен является количественно преобладающим компонентом в изученной минеральной смеси аллемонит I. По своим оптическим характеристикам он аналогичен стибарсену из аллемонита III, но имеет несколько отличные параметры элементарной ячейки, обусловленные, вероятно, небольшими вариациями его состава в разных участках образца.

Сурьма самородная имеет под микроскопом ярко белый цвет. Отражение высокое – выше 70%. Двуотражение слабое, сильно анизотропна. Микротвердость составляет 91 кгс/мм² (10 замеров). По рентгеноструктурным характеристикам она отвечает эталонной сурьме самородной. По данным электронно-зондового анализа, самородная сурьма содержит значительную примесь мышьяка и немного меди (табл. 23).

В парагенезисе с аллемонитом I локально отмечаются *пираргирит*, *леллингит* и *антимонит*. Они локализируются вблизи обособлений аллемонита I в интерстициях кальцитового агрегата или непосредственно обрастают их. Результаты рентгеноструктурного анализа подтвердили диагностику антимонита (табл. 22). Состав леллингита и антимонита близок к стандартному (табл. 23). Как и для минералов группы мышьяка, для них характерна примесь меди.

В другой продушине, выполненной кальцитом, содержится вкрапленность сульфидов, среди которых преобладают *пирротин*, *марказит*, *сурьяномышьяковый пирит* ($As=8,54$, $Sb=3,07$ мас.%), *леллингит*. В небольших количествах встречаются галенит, сфалерит, халькопирит и блеклая руда.

Минералогическое исследование описанных минерализованных полос-тей было дополнено термобарометрическим изучением кварца и кальцита, ассоциированных со скоплениями самородных минералов группы мышьяка. Обсуждение результатов термобарометрического изучения и выводы об условиях возникновения мышьяково-сурьяной ассоциации приведены в главе 7.

ГЛАВА 7

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ПАРТИЗАНСКОГО СКАРНОВО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Детальное минералого-геохимическое изучение месторождения, включающее термобарогеохимические исследования геденбергита, флюорита, кварца, кальцита, сфалерита, изучение изотопного состава кислорода, углерода, серы и свинца в главных скарно- и рудообразующих минералах позволили провести оценку физико-химических условий формирования Партизанского месторождения. Все физико-химические параметры минералоотложения и эволюции рудообразующего флюида во времени и пространстве рассматриваются в соответствии с выделенными этапами минералообразования, а в пределах этапа – по отдельным минеральным ассоциациям.

Скарново-полиметаллический этап

Температурный режим скарно- и рудообразования

Скарново-силикатная ассоциация. Предшествующими исследователями было показано (Моисеенко, Малахов, 1979; Кокорин, Кокорина, 1987), что формирование скарнов на всех месторождениях Дальнегорского района происходило, судя по температурам гомогенизации газовой-жидких включений в геденбергите, в интервале температур 285-440°C. Отметим, что, по данным А.М. Кокориной и Д.К. Кокориной (1987), давление флюида при формировании изученных месторождений не превышало 300×10^5 Па. Поэтому температуры гомогенизации включений в минералах можно считать близкими к истинным и поправки не вводить.

Авторами настоящей работы с целью изучения температурных условий образования скарново-силикатной ассоциации были изучены методом гомогенизации флюорит и геденбергит из приконтурной зоны Второго Приконтурного рудного тела (аналитик В.А. Пахомова). Первичные включения во флюорите гомогенизировались при температуре 430-435°C. Гомогенизация газовой-жидких включений в геденбергите происходила при температуре 420°C. Кроме того, было установлено, что температура декрепитации газовой-жидких включений в геденбергите с горизонта – 135 м на 60-80°C превышает температуру декрепитации газовой-жидких включений в мангангеденбергите со среднего уровня глубинности этого рудного тела (гор. +145 м). Близкие значения температурного градиента (80-100°C) были получены при анализе данных по увеличению содержания Mn в геденбергите по восстанию скарновой колонны на основании диаграммы J.C. Burton (1982). Следовательно, если температура кристаллизации геденбергита на нижних горизонтах составляла 420°C (согласно температуре гомогенизации газовой-жидких включений в нем), то образование мангангеденбергита, скорее всего, происходило при 320-360°C.

Продуктивная галенит-сфалеритовая ассоциация. Для объективной оценки температурного режима в процессе кристаллизации продуктивной ассоциации включения в сфалерите, отобранного с разных гипсометрических уровней, изучались с учетом зональности его состава. Температуры гомогенизации первичных включений в сфалеритах независимо от уровня глубинности однозначно свидетельствуют о постепенном снижении температуры минералообразования в процессе формирования продуктивной ассоциации и о чрезвычайной близости (преемственности) начальных температур рудообразования к конечным температурам формирования скарново-силикатной ассоциации. Было установлено, что включения в темной железистой периферии зерен сфалерита гомогенизировались при более низких температурах, чем включения из низкожелезистых ядер. Так, при изучении образцов с горизонта +5 м было установлено, что температура гомогенизации включений в краевой железистой части зерен сфалерита составила 230-310°C, в отличие от полупрозрачного низкожелезистого ядра, где она достигала 290-380°C.

Общий температурный интервал отложения сфалерита продуктивной ассоциации в изученном диапазоне по вертикали составляет 275-420°C. Первичные включения в центре зерен сфалерита из прикорневой зоны Второго Приконтактового тела (гор. -135 м) гомогенизировались при температуре 420°C. На более высоких горизонтах температура гомогенизации первичных включений в центре зерен сфалерита убывает: на горизонте +5 м она составляет 290-380°C; на горизонте +285 м – 275-280°C.

Все изученные вторичные включения в сфалерите вне зависимости от места отбора образцов имеют температуру гомогенизации около 180°C.

Из минералогических наблюдений, свидетельствующих об условиях формирования продуктивной ассоциации, используем парагенезис минералов висмута из галенит-сфалеритовой ассоциации прикорневой части Второго Приконтактового тела. По данным экспериментальных исследований (Годовиков, 1972), верхний предел устойчивости лиллианита и хейровскиита составляет 325±20 и 475±25°C, соответственно. Кроме того, по данным Вогана и Крейга (1988), инвариантная точка совместно присутствующих козалита и лиллианита соответствует температуре 425°C. Совокупность этих данных позволяет сделать вывод, что отложение самого раннего парагенезиса висмутовых минералов начиналось при ≈ 420°C.

Существование определенного температурного градиента в колонне рудоносных гидротерм подтверждается также и данными по изучению содержания изоморфных примесей в галените из продуктивной галенит-сфалеритовой ассоциации – как известно, его изоморфная емкость в значительной мере зависит от температуры.

В предыдущих главах было показано, что в прикорневой зоне Второго Приконтактового тела в составе галенит-сфалеритовой ассоциации широко распространен Bi-Ag-содержащий галенит. Соотношение висмута и серебра в галенитах, варьирующее в интервале 1,5-2,2, свидетельствует о вхождении этих элементов в решетку галенита в форме матильдита (α -AgBiS₂). Матильдитовый тип является наиболее распространенным среди твердых растворов галенита. Из экспериментальных исследований системы PbS–AgBiS₂ известно, что значительные концентрации одновременно Bi и Ag в галените обусловлены

существованием высокотемпературной кубической модификации α -AgBiS₂, которая изоструктурна с галенитом и образует с PbS при температуре выше 220°C полный твердый раствор. Поскольку мы не наблюдали под микроскопом каких-либо структур распада твердого раствора галенита, температуры отложения Ag-Bi-содержащего галенита были определено выше 220°C. В средних и верхних частях Второго Приконтактного тела галенит продуктивной ассоциации практически стерилен в отношении изоморфных примесей, в основном для него характерны примеси механической природы.

Данные изучения изотопного состава серы в сфалерите также хорошо подтверждают выявленные особенности изменения по вертикали температурного режима рудоотложения. Значения $\delta^{34}\text{S}$ из сфалерита прикорневой части Второго Приконтактного рудного тела (гор. -135 м) равно +0,6‰, вблизи поверхности (гор. + 285 м) эта величина достигает +0,9‰. Такое изменение изотопного состава серы может быть вполне удовлетворительно объяснено понижением температуры растворов к палеоповерхности на 70-100°C (Рай, Омото, 1977), т.е. температурный градиент, по изотопным данным, составлял около 25°C на 100 м (табл. 24).

Кроме того, данные по изотопному составу серы в сокристаллизующихся сфалерите и галените, согласно данным минераграфического изучения рудных штуфов с горизонта +5 м (Второе Приконтактное тело), позволили оценить температурные условия кристаллизации сульфидов цинка и свинца на данном уровне глубинности. Температурный диапазон отложения сульфидных руд на горизонте + 5 м равнялся 320-360°C (при различии значений $\delta^{34}\text{S}$ сфалерита и галенита в пределах 1,9-2‰).

Довольно широкий общий (по всему вертикальному сечению рудного тела) температурный интервал кристаллизации сфалерита и выявленные различия в температурах гомогенизации газовой-жидких включений из его центральной (низкожелезистой) и краевой (более железистой) частей зерен свидетельствуют о том, что зональное распределение Fe в сфалерите, по-видимому, связано с температурой.

К другим факторам, которые могли бы контролировать изменение железистости сфалерита во времени и пространстве, относится **режим серы**. Об относительно высокой активности серы в рудообразующей системе на глубине ($f_{\text{S}_2} \approx 10^{-5} - 10^{-7}$ Па) свидетельствует приведенный выше анализ минеральных парагенезисов висмутовых минералов. Оценка режима серы в рудоносном растворе по уровням глубинности оруденения затруднительна из-за недостатка данных, но можно предполагать, что в целом в процессе формирования продуктивной ассоциации режим серы оставался стабильно повышенным с возможными незначительными колебаниями, обеспечивая кристаллизацию огромных масс сульфидов цинка и свинца в большом вертикальном интервале.

Окислительно-восстановительные свойства скарно- и рудообразующих растворов

Скарново-силикатная ассоциация. Изучение состава флюидной фазы, закапсулированной в газовой-жидких включениях ильваита и геденбергита из прикорневой части Второго Приконтактового тела (гор. -135 м), показало доминирование в ее составе H_2O и CO_2 (табл. 25). Значения же fO_2 свидетельствуют о том, что скарнообразующие растворы обладали относительно восстановительными свойствами: значения $IgfO_2$, согласно расчетам, проведенным по компьютерной программе “Селектор”, варьируют в пределах: $-30,57 \div 31,7$. Гипсометрически выше, по пути следования растворов к палеоповерхности, летучесть кислорода незначительно снижалась (табл. 25). О понижении активности кислорода по мере продвижения гидротермального потока к палеоповерхности свидетельствует и снижение степени окисленности железа в геденбергите: значения $Fe^{+3}/\Sigma Fe$ геденбергита изменяются, по данным мессбауэровской спектроскопии, в процентном выражении от 14,0 на глубине, где присутствует ильваит-гранат-геденбергитовый парагенезис, до 7,0 ближе к палеоповерхности, где кристаллизовался только геденбергит (табл. 8).

Продуктивная галенит-сфалеритовая ассоциация. Анализ состава флюидных фаз, закапсулированных в газовой-жидких включениях сфалерита и галенита с различных уровней глубинности подтверждает тенденцию уменьшения fO_2 по восстанию рудных тел (табл. 26). Об этом свидетельствует и проведенные криометрические исследования газовой-жидких включений в сфалерите. Было установлено, что углекислота во включениях в сфалерите из прикорневых частей рудного тела не содержит примесей других более низкотемпературных газов и ее тройная точка соответствует температуре $-56,6^\circ C$. А во включениях в сфалерите с верхних горизонтов рудного тела зафиксирована температура тройной точки: $-61 \div -65^\circ C$. При охлаждении подобных включений в сфалерите до $-60^\circ C$ на стенках вакуолей появляется бурое битумоподобное вещество. Предполагается, что в составе газовой фазы включений в сфалерите верхних горизонтов, кроме углекислоты, присутствовали и примеси углеводородов. Таким образом, обнаружение “восстановленных” газов в составе флюидов верхних частей рудного тела хорошо согласуется с установленным характером изменения фугитивности кислорода по вертикали гидротермальной колонны.

Изотопный состав сульфидов весьма чувствителен к изменению fO_2 и pH растворов. Приуроченность изотопно утяжеленных в отношении серы сфалеритов и галенитов именно к верхним частям рудных тел (табл. 24) свидетельствует об относительном снижении активности кислорода в гидротермах при их движении к поверхности. Причиной этого может являться снижение общего давления в системе близ палеоповерхности и отделение избыточного CO_2 .

Кроме того, отсутствие магнетита в продуктивной ассоциации на средних и верхних горизонтах и присутствие его в небольших количествах в составе галенит-сфалеритовой ассоциации на глубине также указывает на более высокий восстановительный режим в верхних частях рудоносной колонны.

Таблица 24

Изотопный состав кислорода, углерода, серы и свинца в минералах Второго Приконтактового тела

Положение в структуре рудного тела,	Гранат (андрадит)	Геденбергит	Кварц	Кальцит I		Кальцит II	
				$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$
Верхняя часть. Сфалерит-галенитовые руды в кварц-кальцитовой породе	–	–	+1,0 ÷ +1,3 (2)	–	–	-2,2 ÷ -2,4 (4)	-0,2 ÷ -4,9 (4)
Средняя часть. Галенит-сфалеритовые руды в мангангеденбергитовом скарне	–	–	–	–	–	-1,2 ÷ -2,0 (3)	-4,4 ÷ -6,2 (3)
Прикорневая часть. Существенно сфалеритовые руды в ильваит-гранат- геденбергитовом скарне	+1,9 ÷ -4,0 (8)	-1,6 (1)	+1,7 ÷ +3,1	+0,2 ÷ +4,4 (6)	-5,3 ÷ -6,6 (6)	-1,0 ÷ -1,1 (2)	-7,9 ÷ -8,0 (2)

Окончание таблицы 24

Положение в структуре рудного тела; ассоциация	Сфалерит	Галенит			
	$\delta^{34}\text{S} \text{‰}$	$\delta^{34}\text{S} \text{‰}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
Верхняя часть; сфалерит-галенитовые руды в кварц-кальцитовой породе	+0.9 ÷ +1.0	- 0.7	38.252*	15.474*	18.215*
	(2)	(1)	38.130*	15.444*	18.215*
Средняя часть. Галенит-сфалеритовые руды в мангангеденбергитовом скарне	+ 0.7 ÷ + 0.8	- 1.2 ÷ - 1.3	38.288	15.494	18.256
	(2)	(2)	38.320	15.490	18.230
Прикорневая часть. Существенно сфалеритовые руды в ильваит-гранат- геденбергитовом скарне	+ 0.1 ÷ + 0.6	- 1.5 ÷ - 2.7	–	–	–
	(3)	(6)			

Примечание. Кальцит I – перекристаллизованные известняки на контакте со скарнами, реликтовые гнезда кальцита в скарнах; кальцит II – тесно ассоциирует с галенит-сфалеритовыми рудами; * - сфалерит-галенитовые руды с наложенными прожилками минералов II серебро-сульфосольного этапа. В скобках – число определений. Изотопный анализ кислорода, углерода, серы выполнен в ДВГИ ДВО РАН, изотопный анализ галенита – в ДВИМСе (г. Хабаровск).

Однако, в целом, согласно полученным значениям fO_2 по вертикали рудоносной зоны (табл. 25, 26), формирование продуктивной ассоциации происходило в относительно восстановительном режиме.

Пирротин–пирит–халькопиритовая ассоциация. “Реставрация” физико-химических условий минералоотложения по постпродуктивной пирротин-пирит-халькопиритовой ассоциации затруднительна, так как эта ассоциация изучена с наименьшей степенью детальности. Однако можно определенно сказать, что ее формирование происходило в режиме некоторого повышения окислительного потенциала среды по восстанию. Если на глубоких горизонтах в составе этой “феррофильной” ассоциации распространен пирротин, то на среднем и верхнем уровнях наиболее распространены дисульфиды железа – пирит и марказит.

Состав скарно- и рудообразующих растворов

Скарново-силикатная ассоциация. Солевой состав растворов, обеспечивающих образование скарново-силикатной ассоциации, изучался методом криометрии флюидных включений в геденбергите и парагенном с ним флюорите (аналитик В.А. Пахомова). Определения состава включений в геденбергит-ильваитового скарна показали, что закапсулированные растворы имеют относительно низкие (до 8% по NaCl-эквиваленту) концентрации солей, представленных хлоридами кальция и натрия. При этом в катионной части всегда преобладает кальций. Во флюорите же, кристаллизовавшемся в этой же минеральной ассоциации, но, судя по полученным температурам гомогенизации первичных включений, немного раньше геденбергита, растворы включений отличались более высокой концентрацией солей (более 30% по NaCl-эквиваленту) и в их составе определены не только хлориды кальция и натрия, но и карбонаты щелочных металлов. Включения в кварце из верхней части рудного тела в основном содержат хлориды натрия и калия, в них не обнаружены хлорид кальция и карбонаты щелочных металлов (табл. 27).

Продуктивная галенит-сфалеритовая ассоциация. Данные криометрии индивидуальных включений в сфалерите также подтверждают эволюцию состава минералообразующих растворов по мере развития рудного процесса как во времени, так и в пространстве. В отличие от минералов предрудных ассоциаций в сфалерите обнаружены преимущественно сульфаты и хлориды кальция, натрия и калия. Как и в предрудных минералах, карбонаты щелочных металлов были диагностированы только во включениях из сфалерита глубоких горизонтов, что дополнительно свидетельствует об относительной обогащенности флюидов CO_2 именно на глубине. Концентрация растворов во включениях в сфалерите, определенная по методу Э. Реддера (1987), соответствует 10,5% по NaCl-эквиваленту (табл. 28).

Что касается суждения о характере эволюции рудообразующих растворов в отношении таких компонентов как Sb, As, Cu, Ag, заслуживает внимание модель фракционной кристаллизации блеклой руды из гидротермального

Таблица 25

Состав газовой фазы (ммоль/кг) во включениях в рудных минералах Приконтактных рудных тел

Положение в структуре рудного тела	Минерал, № образца	H ₂	N ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	CO+CH ₄ +H ₂ CO ₂ +H ₂ O	Рассчитанные значения lg fO ₂ при T°С
Верхняя часть рудных тел, гор. + 285 м	Галенит 644/5	–	–	0,0047	–	0,0064	3,6315	0,0008	-42,4 200°С
	Сфалерит 644/5	–	–	0,0266	–	0,3487	21,1883	0,0006	-37,7 250°С
Средняя часть рудных тел, гор. + 145 м	Галенит 539/5	–	–	0,0126	–	0,0190	2,4550	0,0022	-34,4 300°С
	Сфалерит 539/5	–	–	0,0304	–	0,0514	11,5479	0,0004	-34,96 300°С
Прикорневая часть рудных тел, гор. - 135 м	Сфалерит 571/15	–	–	0,0203	–	0,0998	25,5196	0,0008	-27,3 400°С

Примечание. Исследования проведены на модифицированном хроматографе ЛХМ-8Д (аналитик – Н.В. Коновалова; ДВГИ ДВО РАН). Расчет lg fO₂ выполнен с помощью компьютерной программы «Селектор».

Таблица 26

Состав газовой фазы (ммоль/кг) во включениях в рудных минералах Приконтактных рудных тел

Положение в структуре рудного тела	Минерал, № образца	H ₂	N ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	CO+CH ₄ +H ₂ CO ₂ +H ₂ O	Рассчитанные значения lg f _{O₂} при T°С
Верхняя часть рудных тел, гор. + 285 м	Галенит 644/5	-	-	0,0047	-	0,0064	3,6315	0,0008	-42,4 200°С
	Сфалерит 644/5	-	-	0,0266	-	0,3487	21,1883	0,0006	-37,7 250°С
Средняя часть рудных тел, гор. + 145 м	Галенит 539/5	-	-	0,0126	-	0,0190	2,4550	0,0022	-34,4 300°С
	Сфалерит 539/5	-	-	0,0304	-	0,0514	11,5479	0,0004	-34,96 300°С
Прикорневая часть рудных тел, гор. - 135 м	Сфалерит 571/15	-	-	0,0203	-	0,0998	25,5196	0,0008	-27,3 400°С

Примечание. Исследования проведены на модифицированном хроматографе ЛХМ-8Д (аналитик – Н.В. Коновалова, ДВГИ ДВО РАН). Расчет lg f_{O₂} выполнен с помощью компьютерной программы «Селектор».

раствора (Hackbarth, Petersen, 1984), объясняющая изменение соотношений Sb/As и Cu/Ag в этих минералах. В соответствии с этой моделью, ранняя блеклая руда, отлагающаяся ближе к источнику растворов, обогащена медью и мышьяком вследствие того, что вхождение указанных элементов в этот минерал более предпочтительно по сравнению с серебром и сурьмой. По мере развития процесса кристаллизации происходит обеднение раствора медью и мышьяком и обогащение его сурьмой и серебром. Это приводит к тому, что начинается отложение блеклых руд, более богатых серебром и сурьмой. Эволюция состава изученных блеклых руд из продуктивной галенит-сфалеритовой ассоциации хорошо согласуется с предложенной моделью.

Источник растворов

Как правило, определения изотопного состава серы, кислорода, углерода и других элементов позволяют установить лишь природу гидротермальных растворов, транспортирующих рудное вещество, но не дают точного ответа на вопрос о его первоисточнике.

Скарново-силикатная ассоциация. В скарново-силикатной ассоциации с целью изучения изотопного состава кислорода были исследованы гранат, геденбергит и ранний кальцит (I) (табл. 24). Значения $\delta^{18}\text{O}$ граната (+1,9 ÷ -4,0‰) и геденбергита (-1,6‰) свидетельствуют о том, что скарнирующие магматические растворы были на 40-50% разбавлены метеорной водой ($\delta^{18}\text{O H}_2\text{O} = 0,0 \text{ ‰}$). Можно предположить, что место, где восходящий поток растворов начал активно взаимодействовать с известняками, образуя скарны, соответствует уровню их интенсивного разбавления водой метеорного происхождения.

Продуктивная галенит-сфалеритовая ассоциация. Изотопный анализ кислорода кальцита, ассоциированного с галенитом и сфалеритом продуктивной ассоциации, показал, что растворы были разбавлены метеорной водой по сравнению с периодом формирования собственно скарнов в еще большей мере. При этом изменение $\delta^{18}\text{O}$ кальцита от -1,0 до -2,4‰ по вертикали отражает возрастание доли метеорной составляющей в растворах близ палеоповерхности, где $\delta^{18}\text{O}$ флюида составляла в среднем в этот период -8,0‰ (табл. 24).

При этом, однако, CO_2 флюидов имел не реакционную, а ювенильную природу. Насыщение скарнирующего флюида CO_2 ювенильного происхождения подтверждается изотопным составом гидротермально преобразованных известняков на контакте со скарнами, где $\delta^{13}\text{C}$ ограничено значениями -5,3 ÷ -6,6‰ ($\delta^{13}\text{C}$ неизменных известняков составляет +0,1 ÷ +1,4‰). Это нашло отражение и в низких значениях $\delta^{13}\text{C}$ кальцита из продуктивной ассоциации прикорневых частей рудного тела (-7,9 ÷ -8,0‰). Ближе к поверхности относительная доля магматогенного CO_2 во флюиде снижается, значения $\delta^{13}\text{C}$ кальцита возрастают до -0,2 ‰, отражая значительное увеличение роли CO_2 , образованного в ходе декарбонатизации вмещающих пород.

Изотопный состав серы сульфидов скарновых месторождений Дальнегорского района близок метеоритному стандарту и имеет очень узкий интервал

Таблица 27

Солевой состав растворов в первичных включениях минералов, предшествующих отложению свинцово-цинковых руд (Второе Приконтактовое тело)

Минерал	Горизонт (м)	Ассоциация	Кол-во фаз по данным криометрии	Температура эвтектики, °С	Солевой состав растворов	Кол-во определений
Кварц	+285	Верхняя часть.	3	- 24.0	NaCl+KCl+H ₂ O	6
		Кварц-кальцитовая (предрудная) порода	2	- 21.0	NaCl+H ₂ O	3
			2	- 0.28	NaBO ₃ +4H ₂ O	6
Флюорит	-135	Прикорневая часть.	3	- 55.0	CaCl ₂ +NaCl+H ₂ O	4
			3	- 37.0	Na ₂ CO ₃ +K ₂ CO ₃ +H ₂ O	3
Ильвайт-гранат-геденбергитовые скарны		2	- 22.7	Na ₂ B ₅ O ₈ +H ₂ O	5	
		Кальцит	3	- 52.0	CaCl ₂ +MgCl ₂ +H ₂ O	3
2	- 21.0		NaCl+H ₂ O	2		

Примечание. Анализ солевого состава растворов газовой-жидких включений выполнен методом криометрии (аналитик – В.А. Пахомова, ДВГИ ДВО РАН).

Таблица 28

**Солевой состав растворов в первичных включениях в сфалерите из галенит-сфалеритовой ассоциации
(Второе Приконтактовое тело)**

Положение в структуре рудного тела. Горизонт (м)	Кол-во фаз по данным криометрии	Температура эвтектики, °С	Солевой состав растворов	Количество определений
Верхняя часть. +285	2	-50,0	CaCl ₂ +H ₂ O	2
	2	-21,0	NaCl+H ₂ O	2
	3	-3,0	Na ₂ SO ₄ +K ₂ SO ₄ +H ₂ O	4
	2	-1,2	Na ₂ SO ₄ +H ₂ O	2
Прикорневая часть. -135	2	-50,0	CaCl ₂ +H ₂ O	4
	3	-37,0	Na ₂ CO ₃ +K ₂ CO ₃ +H ₂ O	4
	3	-35,0	MgCl ₂ +NaCl+H ₂ O	3
	2	-21,0	NaCl+H ₂ O	3
	3	-3,0	Na ₂ SO ₄ +K ₂ SO ₄ +H ₂ O	5
2	-1,6	K ₂ SO ₄ +H ₂ O	2	

Примечание. Анализ солевого состава растворов газовой-жидких включений выполнен методом криометрии (аналитик – В.А. Пахомова, ДВГИ ДВО РАН).

вариаций (в пределах 2,0‰). Гомогенность серы сульфидов следует связывать с единым магматическим источником. Учитывая тесную связь месторождений с субдукционными магматитами магнетитовой серии (Rye, Ohmoto, 1974), можно предполагать, что $\delta^{34}\text{S}$ флюида близка +5,0‰.

Согласно данным В.В. Раткина (1995), изученные руды по изотопным особенностям свинца галенита из минеральных агрегатов Второго Приконтактового тела однотипны с типичными колчеданными месторождениями «куроко» в Японии. Аналогичный изотопный состав рассеянного свинца имеют субдукционные вулканические породы Камчатки. По своей природе такого рода изотопный состав представляется смесью свинца субдуцирующихся океанических базальтов и свинца терригенных пород верхней коры. Значительное участие корового свинца находит свое выражение в аномальных значениях модельного возраста свинца (модель Стейси-Крамерса) – 420-730 млн. лет (Раткин, 1995).

Изложенные особенности состава рудообразующих флюидов позволяют заключить, что, по существу, они представлены гидротермальными растворами, где доминировала метеорная составляющая. Но рудные элементы флюида, включая серу и металлы, имеют ювенильное происхождение.

Серебро-сульфосольный этап

Минеральные агрегаты серебро-сульфосольного этапа, формировавшиеся с временным отрывом от продуктов скарново-полиметаллического этапа, пространственно совмещаются с ними лишь на самых верхних горизонтах (+285 м) Второго Приконтактового и Четвертого Промежуточного рудных тел или, реже, проявлены на флангах месторождения за пределами скарново-полиметаллических тел.

Температурный режим образования минеральных комплексов II этапа

Минеральные ассоциации позднего серебро-сульфосольного этапа являются одними из самых низкотемпературных образований. Низкотемпературные условия образования этой ассоциации подтверждаются присутствием в ее составе стефанита, который кристаллизуется только при температуре ниже +175°C (Чевычелов, 1981).

Одной из отличительных черт позднего этапа является относительно пониженная **активность серы** рудообразующего флюида. Характерной особенностью сульфосолей из сульфосольно-галенит-халькопиритовой ассоциации II этапа, распространенной в верхних частях Второго Приконтактового тела, является недосыщенность их серой относительно теоретического состава и присутствие в них примеси селена (табл. 21).

Относительно низкосернистый характер флюидного потока при формировании рудных агрегатов II этапа минерализации подтверждается и развитием мышьяково-сурьмянистых ассоциаций, обнаруженных на крайнем северо-восточном фланге Партизанского месторождения. Ассоциация минералов группы самородного мышьяка (самородные мышьяк и сурьма, стибарсен), антимон-

нита, пираргирита и леллингита кристаллизовалась в условиях низкой активности серы. Как следует из анализа систем Fe-Sb-S и Fe-As-S (Бородаев и др. 1982), fs_2 в период отложения указанной ассоциации (при $T \approx 180^\circ\text{C}$) не превышала 10^{-15} атм.

Окислительно-восстановительные свойства рудобразующих растворов

О высокой восстановленности рудообразующих флюидов в заключительный период развития рудного процесса II этапа минерализации свидетельствуют следующие данные.

В кальците, ассоциированном с пираргиритом, самородной сурьмой, и самородным мышьяком, были обнаружены двух- и трехфазные включения, содержащие в переменных количествах углекислоту и углеводороды. Вторичные включения сложной формы с масляным углеводородным пузырьком и комковатыми выделениями твердых битумов на стенках включений наблюдались также в кварце, который кристаллизовался перед кальцитом (при температуре $180\text{-}200^\circ\text{C}$).

Присутствие углеводородов в составе флюидов, сформировавших скопления самородного мышьяка, стибарсена и сурьмы, непосредственно проявляется и в обилии минеральных включений твердых битумов в рудных агрегатах этих минералов.

В целом, по мере развития рудного процесса, для среды минералоотложения позднего сереброносного этапа минерализации характерно увеличение восстановленности среды, уменьшение активности серы, увеличение активностей серебра, сурьмы и мышьяка в растворах. Это проявляется в отложении сложных сульфосолей серебра в начале развития этапа, появлении самородного серебра и акантита по мере продолжения процесса и, наконец, в развитии пирротина, антимонита, а затем минералов группы самородного мышьяка.

Источник растворов

При анализе галенита из руд, где в обилии представлены поздние прожилки, связанные с наложением серебросодержащих ассоциаций позднего этапа минералообразования (Второе Приконтактовое тело), обнаружено отклонение изотопного состава свинца от изотопного состава свинца в галените продуктивной ассоциации раннего этапа минералообразования. Галенит из сереброносных прожилков II этапа минерализации, наложенных на минеральные агрегаты I этапа, оказался облегчен в отношении радиогенных изотопов (табл. 24). Наибольшее отклонение проявлено в уменьшении значений $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, что указывает на уменьшение доли свинца верхнекорового происхождения. Эти изменения, не только подчеркивают разорванность во времени скарново-полиметаллического и серебро-сульфосольного этапов минералообразования, но также указывают на различие ювенильных источников металлов полиметаллических и серебряных руд. По всей видимости, источник свинца минералов серебро-сульфосольного этапа имеет более глубинную природу, чем скарново-полиметаллические руды.

Согласно высказанным предположениям об источнике поздних растворов и в связи с отмеченными минералогическими и физико-химическими особенностями продуктов II этапа, можно рассматривать позднюю серебро-сурьмяную минерализацию в какой-то степени чужеродной по отношению к скарново-полиметаллическим рудам. По всей вероятности, их частое пространственное совмещение обусловлено тем, что ранние сульфидные руды являются благоприятным “субстратом”, с которым взаимодействуют относительно низкосернистые, обогащенные серебром и сурьмой рудоносные растворы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты анализа геологических условий локализации полиметаллических и ассоциированных с ними оловорудных и борных месторождений Восточно-Сихотэ-Алинского металлогенического пояса и результаты детального минералого-геохимического изучения месторождений Дальнегорского рудного района сводятся к следующим выводам:

1. Полиметаллические, оловорудные и борные месторождения Восточно-Сихотэ-Алинского металлогенического пояса представляют единую общность, связаны с унифицированным ювенильным источником рудного вещества и отражают в последовательности своего формирования эволюцию магматизма одноименного вулcano-плутонического пояса. Поперечная зональность металлогенического пояса связана с различной степенью восстановленности рудоносных магматических комплексов его главной и тыловой зон.

2. Размещение месторождений Дальнегорского рудного района, формировавшихся в малоглубинных условиях, отчетливо контролируется палеовулканическими структурами. Временной (возрастной) ряд месторождений района отражает главные этапы развития Восточно-Сихотэ-Алинского вулcano-плутонического пояса. Здесь пространственно совмещены месторождения прожилково-вкрапленных олово-полиметаллических руд и скарновое борное месторождение раннего турон-кампанского этапа, скарновые и жильные свинцово-цинковые месторождения маастрихт-датского этапа и рудопроявления жильных серебряных (золото-серебряных) руд палеоцен-эоценового этапа.

3. По условиям локализации и особенностям формирования, не смотря на плутонический облик, скарновые полиметаллические месторождения Дальнегорского рудного района должны рассматриваться в ряду типичных вулканогенных образований, как «субаэральный» аналог колчеданно-полиметаллических типа куроко. Все скарновые месторождения Дальнегорского района, тесно ассоциированные с телами триасовых известняков, локализуются в позитивных структурах у краевых частей палеовулканических депрессий кальдерного типа, и приурочены к участкам, где рудоконтролирующие разломы пересекают олистостромовые толщи ранне-мелового фундамента, насыщенные олистолитами известняков. На участках, где вулканические комплексы маастрихт-датского возраста формировались в водной среде – в кальдерных озерах вулканов центрального типа, уровень локализации полиметаллических руд располагается в толще вулканитов. В указанных условиях синхронно проявлению вулканизма и формированию одновозрастных скарновых руд горст-антиклинальных поднятий образуются типичные полиметаллические жилы и зоны прожилково-вкрапленных руд.

4. Скарно-полиметаллическое месторождение Партизанское – типичный пример скарновых месторождений Дальнегорского рудного района. Месторождение сформировано в два этапа минералообразования: скарново-полиметаллический (I) и серебро-сульфосольный (II). Основной объем полиметаллических руд сформирован в I этап, в объеме которого проявились четыре минеральные ассоциации: ранняя скарново-силикатная, допродуктивная кварц-арсенопиритовая, продуктивная галенит-сфалеритовая и постпродуктивная пирротин-пирит-халькопиритовая, сменяющие друг друга во времени. Продукты II серебро-сульфосольного этапа наложены на минеральные ассоциации раннего этапа, но выявляются в основном вблизи верхней границы рудных тел.

5. Выявленная минералого-геохимическая зональность оруденения является комплексной, возникшей при совмещении двух типов гипогенной зональности: стадийной (в связи с наложением продуктов II серебро-сульфосольного этапа минерализации) и фациальной (в пределах распространения минерального комплекса I этапа минерализации). Рудная зональность месторождения в целом выражается в смене от корневых к верхним частям рудных тел существенно цинковых руд с Ag-Bi геохимической специализацией типичными свинцово-цинковыми и далее серебро-сурьмяно-свинцово-цинковыми рудами.

6. Наиболее контрастно зональность отложения продуктов I этапа минерализации проявилась при формировании ранних скарново-силикатной и продуктивной галенит-сфалеритовой ассоциаций.

Скарново-силикатная ассоциация. Зональность в размещении продуктов выражается в смене скарнов кварц-кальцитовыми метасоматитами в апикальной части рудных тел и в последовательном изменении минералогии скарновой колонны. В ее основании главные силикатные минералы представлены геденбергитом, ильваитом, гранатом; в верхней части – распространены существенно геденбергитовые скарны. Состав пироксена скарнов изменяется от собственно геденбергита (Hd=84%) в корневой части скарново-рудных тел до мангангеденбергита (Hd=51,5%) на среднем уровне их глубинности.

Продуктивная галенит-сфалеритовая ассоциация также демонстрирует отчетливые фациальные изменения по вертикали. При этом Pb/Zn в рудах изменяется от прикорневых частей тел к верхним от 0,1 до 1,0. Состав “сквозных” рудных минералов продуктивной ассоциации изменяется следующим образом: (1) галенит на глубине аномально обогащен Bi (0,5-4,86 мас.%) и Ag (0,29-1,3 мас.%), а на более высоких уровнях рудных тел изоморфные примеси в нем практически отсутствуют; (2) прослеживается тенденция роста железистости сфалерита по восстанию рудных тел (от 2,6 до 7,9 мас.%); (3) отмечается рост сурьмянистости, серебристости и железистости блеклых руд от нижних горизонтов к верхним и соответственное снижение их медистости и цинкистости.

В прикорневых частях рудных тел в составе более высокотемпературной фации продуктивной ассоциации установлен широкий комплекс висмутовых и Вi-содержащих минералов. Выявленные гипогенные минералы-носители Вi представлены самородным Вi, сульфосолями лиллианит-густавитового ряда, козалитом, галенобисмутитом, муммеитом, Ag-хейровскиитом (?), виттитом, селенистым жозеитом А, хедлейитом, Ag-Вi-содержащими галенитом и тетраэдритом.

7. Закономерная смена минеральных ассоциаций скарново-полиметаллического этапа отражает снижение температуры и изменение состава гидротерм по мере развития гидротермального процесса. Вертикальная зональность каждой из выделенных минеральных ассоциаций отражает градиентные температурные условия в колонне гидротерм и изменение режима серы и кислорода среды минералообразования по мере продвижения гидротерм к палеоповерхности.

8. Выявленная минералого-геохимическая зональность рудных тел типична для всех месторождений Дальнегорского района и дает реальную возможность оценивать не только масштаб вновь выявляемых рудных тел и месторождений, но и распространенность оруденения на глубину (табл. 20.).

ЛИТЕРАТУРА

Анфилов Н.В. Условия формирования рудных месторождений Тетюхинского района и их перспективы // Материалы конф. геологов Восточной Сибири и Дальнего Востока по методике геологосъемочных и поисковых работ. Чита: Вост.-Сиб. отделение НТО цвет. металлургии. 1958. С. 72-94.

Баскина В.А. Магматизм рудоконцентрирующих структур Приморья. М.: Наука. 1982. 260 с.

Белов Н.В., Макеева В.И. Кристаллическая структура ильваита // Труды института кристаллографии АН СССР. 1954. Вып. 5. С. 47-102.

Берман Ю.С., Ботова М.М., Сандомирская С.М. Блеклые руды кайнозойского золото-серебряного месторождения // Труды ЦНИГРИ. 1979. Вып. 149. С. 43-49.

Бетехтин А.Г. Минералогия. М.: Госгеолиздат. 1950. 956 с.

Бетехтин А.Г., Генкин А.Д., Филимонова А.А., Шадлун Т.Н. Текстуры и структуры руд. М.: Госгеолтехиздат. 1958. 436 с.

Благодарева Н.С. Микроминералы сульфидных руд Дальнегорского района // Геохимия вулcano-плутонических ассоциаций и эндогенные месторождения Дальнего Востока. Владивосток: ДВНЦ АН СССР. 1977. С. 69-72.

Бородаев Ю.С., Мозгова Н.Н. и др. Минералого-геохимические особенности рудного района Сейняоки (Финляндия) // Геохимия процессов рудообразования. М.: Наука. 1982. С. 160-206.

Бортников Н.С., Генкин А.Д., Коваленкер В.А. Минералого-геохимические показатели условий гидротермального рудообразования // Эндогенные рудные районы и месторождения. М.: Наука. 1987. С. 40-59.

Булавко Н.В. О взаимоотношении скарнов и гидротермального полиметаллического оруденения // Новое в геологии Дальнегорского рудного района. Владивосток: ДВНЦ АН СССР. 1984. С. 125-136.

Виноградова Л.Г., Барабанов В.Ф., Семенова Т.Ф., Яковлева О.А. Гомогенный хейровскийит $(\text{Pb}_{5,45}\text{Bi}_{0,25}\text{Ag}_{0,29})_{5,99}(\text{Bi}_{1,97}\text{Sb}_{0,03})_{2,00}\text{S}_{9,00}$ из месторождения Спокойное (Восточное Забайкалье) // Минерал. журн. 1992. №2. С. 47-60.

Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. М: Мир. 1981. 576 с.

Вулканические пояса Востока Азии (геология и металлогения // Под ред. *А.Д. Щеглова*. М.: Наука. 1984. 504 с.

Гамянин Г.Н., Бортников Н.С. Особенности химического состава блеклых руд из месторождений золота различных рудных формаций Восточной Якутии // Геология руд. месторождений. 1989. №2. С. 50-62.

Гарбузов С.П., Василенко Г.П., Таскаев В.И. Минералогия и геохимия серебра в рудах одного из скарново-полиметаллических месторождений Приморья // Тихоокеан. геология. 1983. №2. С. 109-114.

Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России // Под ред. *А.И. Ханчука*. Владивосток: Дальнаука. 2006. Т. 1, 2. 982 с.

Говоров И.Н. Геохимия рудных районов Приморья. М.: Наука. 1977. 250 с.

Годовиков А.А., Колонин Г.Р. О самородном висмуте как геологическом термометре. 1. Морфологические особенности природного висмута // Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Новосибирск: Наука. 1964. Т.2. С.156.

Годовиков А.А. Висмутовые сульфосоли. М.: Наука. 1972. 303 с.

Голозубов В.В., Ханчук А.И. Таухинский и Журавлевский террейны (Южный Сихотэ-Алинь) – фрагменты раннемеловой Азиатской окраины // Тихоокеан. геология. 1995. №2. С. 13-25.

Гребенников А.В. Петрогенезис игнимбритов Якутинской вулканоструктуры (Приморье) // Автореф. дис. ...канд. геол.-минер. наук. Владивосток. 2003. 33 с.

Григорьев И.Ф. Первичные руды Тетюхе и их генезис // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1936. № 1. С. 155-175.

Добровольская М.Г., Балашова С.П., Заозерина О.Н., Голованова Т.И. Минеральные парагенезисы и стадии рудообразования в свинцово-цинковых месторождениях Дальнегорского рудного района (южное Приморье) // Геология руд. месторождений. 1993. Т.35, №6. С.493-519.

Ежов С.В., Зарайский Г.П. Особенности экспериментального скарнообразования в условиях фронтальной фильтрации растворов // Докл. РАН. 1994. Т.337, №2. С. 202-205.

Ежов С.В. Соотношение процессов скарнообразования и отложения сульфидных руд на полиметаллических месторождениях Алтын-Топканского рудного района (Средняя Азия) // Геология руд. месторождений. 1994. №3. С. 237-249.

Еремин Н.И., Золотарев В.Г., Сорокинский М.Г. Эндогенная зональность сфалеритовой и теннантит-тетраэдритовой минерализации рудных тел Гусяковского месторождения на Рудном Алтае // Геология руд. месторождений. 1975. №1. С. 58-63.

Иванов В.В., П.У. Лейер. Новые данные по возрасту золото-серебряных месторождений геодинамически разнотипных вулcano-плутонических пясков востока России: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ датирование и этапность оруденения // Металлогения, нефтегазоносность и геодинамика Северо-Азиатского кратона и орогенных поясов его обрамления. Материалы II Всероссийского металлогенического совещания Иркутск. 1998. С. 263-264.

Кладовые России. Обзор природных ресурсов Российской Федерации. М.: РусКонсалтингГрупп. 2005. 376 с.

Коваленкер В.А., Тронева Н.В., Доброниченко В.В. Особенности состава главных рудообразующих минералов трубообразных рудных тел Кочбулакского месторождения // Методы исследования рудообразующих сульфидов и их парагенезисов. М.: Наука. 1980. С. 140-164.

Коваленкер В.А. Типоморфные минералы руд малоглубинных золото-серебряных месторождений верхнепалеозойской вулканической области Средней Азии // Метасоматизм, минералогия и вопросы генезиса золотых и серебряных месторождений. М.: Наука. 1986. С. 111-145.

Кокорин А.М., Кокорина Д.К. Об условиях образования рудных месторождений Дальнегорского района (по данным изучения газово-жидких включений в минералах) // Новые данные по минералогии Дальнего Востока. Владивосток: ДВО АН СССР. 1987. С. 102-117.

Конюшок А.А., Некрасов И.Я. Минеральные ассоциации системы Au–Pb–Bi–S // Минерал. журн.. 1987. Т.9, №5. С. 3-12.

Коренева Л.И., Колесников В.Н. Некоторые минералого-геохимические особенности скарново-полиметаллического оруденения залежи Больничной (Дальнегорский рудный район) // Новые данные по минералогии Дальнего Востока. Владивосток: ДВО АН СССР. 1987. С. 85-88.

Корсунов Е.Н. Магматогенно-рудные системы и свинцово-цинковое оруденение Дальнегорского рудного района // Сов. геология. 1991. №11. С. 23-30.

Лейер П., Раткин В.В. Первое прямое $^{40}\text{Ar} - ^{39}\text{Ar}$ определение возраста скарнов Дальнегорского рудного района на юге Дальнего Востока России // ДАН. 1997. Т.352, № 2. С. 222-225.

Минералы. Справочник. // Под ред. *В.Ф. Чухрова*. М.: Изд-во АН СССР. 1960. Т.1. 645 с.

Михайлов В.А. Магматизм вулкано-тектонических структур южной части Восточно-Сихотэ-Алинского вулканического пояса. Владивосток: ДВО АН СССР. 1989. 170 с.

Мозгова Н.Н. О замещении сульфидов поздними карбонатами и кварцем на месторождении Верхний Рудник (Тетюхе) // Геология руд. месторождений. 1959. №1. С. 103-107.

Мозгова Н.Н., Бородаев Ю.С. О некоторых физических свойствах ильвайта // Новые данные о минералах СССР. М: Наука. 1965. С.114-140.

Мозгова Н.Н. Об отражательной способности, микротвердости и термоЭДС галенита в связи с изоморфными примесями серебра и висмута // Геология руд. месторождений. 1966. №3. С. 63-71.

Мозгова Н.Н. Нестехиометрия и гомологические ряды сульфосолей. М.: Наука. 1982. 264 с.

Мозгова Н.Н., Цепин А.И. Блеклые руды. М.: Наука. 1983. 280 с.

Мозгова Н.Н., Бородаев Ю.С. Текстурно-минералогические особенности и генезис скарново- полиметаллических месторождений Дальнегорского рудного района (Южное Приморье, Россия) // Геология руд. месторождений. 1995. Т.37, №5. С. 437-444.

Моисеенко В.Г., Малахов В.В. Физико-химические условия эндогенного рудообразования. М.: Наука. 1979. 200 с.

Мойсюк К.А. Новые данные по минералогии Партизанского скарново-полиметаллического месторождения // Новые данные по минералогии Дальнего Востока. Владивосток: ДВО АН СССР. 1987. С. 156-157.

Некрасов И.Я., Попов В.К. О ступенчатом механизме концентрации рудного вещества на примере Арсеньевского оловорудного месторождения // Докл. АН СССР. 1990. Т.15, №6. С. 1437-1442.

Ненашева С.Н. Экспериментальные исследования природы примесей серебра, сурьмы и висмута в галените // Труды института геол. и геофиз. СО АН СССР. Вып. 237. Новосибирск: Наука. 1975. 126 с.

Ненашева С.Н., Ефимов А.В., Сивцов А.В., Мозгова Н.Н. Бородаевит $[\text{Ag}_5 (\text{Fe}, \text{Pb})_1 \text{Bi}_7]_{13} (\text{Sb}, \text{Bi})_2 \text{S}_{17}$ – новый минерал // Зап. ВМО. 1992. №4. С. 113-120.

Носенко Н.А., Раткин В.В., Логвенчев П.И., Полохов В.П., Пустов Ю.К. Дальнегорское боросиликатное месторождение – продукт полихронного проявления процессов скарнирования // ДАН. 1990. Т.321, №1. С.178-182.

Онтоев Д.О., Ниссенбаум П.Н., Органова Н.И. Природа высоких содержаний висмута и серебра в галенитах Букукинского месторождения и некоторые вопросы изоморфизма в системе $PbS-Ag_2S-Bi_2S_3$ // Геохимия. 1960. №5. С. 414-426.

Парняков В.П., Маркевич В.С. О возрасте олистостромовых толщ Дальнегорского района // Тихоокеан. геология 1989. №1. С. 47-52.

Пароникян В.О. О форме нахождения серебра в галенитах некоторых месторождений Армянской ССР // Зап. ВМО. 1967. №4. С. 456-459.

Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Игнатенко К.И. Зональность Зырянского колчеданно-полиметаллического месторождения по данным исследования минералов переменного состава и флюидных включений. // Геология руд. месторождений. 1988. Т.30, №6. С.91-99.

Пустов Ю.К. Скарново-рудные минеральные ассоциации, условия их образования и особенность распределения в пределах Партизанской структуры (Дальнегорский рудный район) // Дис. ... канд. геол.-минер. наук. М.: ИГЕМ. 1990. 229с.

Радкевич Е.А. Блеклые руды // Минералы СССР. М.: Изд-во АН СССР. 1940. Т.2. С.251-267.

Рай Р., Омото Х. Обзор исследований изотопов серы и углерода применительно к проблемам генезиса руд. // Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. М.: Мир. 1977. С. 175-212.

Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М.: Изд-во иностр. литературы. 1962. 1132 с.

Раткин В.В., Симаненко Л.Ф., Кузнецов Д.Н., Король Р.В. Олово-цинковое оруденение Восточно-Сихотэ-Алинского вулканического пояса // Геология руд. месторождений 1990. №2. С. 68-77.

Раткин В.В., Симаненко Л.Ф., Сапин В.И. О возрасте олово-полиметаллических руд Дальнегорского района (Восточно-Сихотэ-Алинский вулканический пояс) Докл. АН СССР. 1990. Т. 310, № 5. С. 1198-1200.

Раткин В.В., Симаненко Л.Ф., Логвенчев П.И. Минералого-геохимическая зональность скарновых и жильных полиметаллических месторождений Дальнегорского района как основа локального прогноза распространения оруденения на глубину // Тез. докл. научно-практ. конф. “Рудные место-рождения Дальнего Востока – минералогические критерии прогноза, поиска и оценки” Владивосток: ДВО АН СССР. 1991. С. 34-35.

Раткин В.В., Хетчиков Л.Н., Гнидаш Н.В., Дмитриев В.Е. О роли коллоидов и палеогидротермальных полостей в формировании ритмично-полосчатых руд Дальнегорского боросиликатного месторождения // Докл. АН СССР. 1992. Т. 325, № 6. С.1214-1217.

Раткин В.В., Хетчиков. Палеогидротермальный карст – важнейший фактор формирования Дальнегорского боросиликатного месторождения // Тихоокеан. геология. 1993. № 1. С.97-108.

Раткин В.В., Ватсон Т.Н. Дальнегорское скарновое боросиликатное месторождение: геология и источник бора по данным изотопии (юг Дальнего Востока России) // Тихоокеан. геология. 1993. № 6. С. 95-102.

Раткин В.В., Хетчиков Л.Н., Пахомова В.А., Симаненко Л.Ф. Состав и физико-химические условия кристаллизации сфалерита как отражение зональности Партизанского скарново-полиметаллического месторождения // Тихоокеан. геология. 1994. №3. С.72-82.

Раткин В.В. Металлогения свинца и цинка тихоокеанской окраины Азии // Дис. ... док. геол.-минер. наук. Москва: МГУ. 1995. 364 с.

Раткин В.В., Томсон И.Н., Рязанцева М.Д., Сокарев А.Н., Полякова О.Н. Соотношение рудной, изотопно-геохимической и петрофизической зональности Восточно-Сихотэ-Алинского вулcano-плутонического пояса // ДАН. 1997. Т. 356, № 3. С. 367-370.

Сахарова М.С. Основные вопросы изоморфизма и генезиса блеклых руд // Геология руд. месторождений. 1966. Т.7, №1. С.23-40.

Свешникова О.Л., Боярская Р.В. К вопросу о формах нахождения серебра в галенитах скарново-полиметаллических месторождений Дальнегорска // Тез. докл. научно-практ. конф. "Рудные месторождения Дальнего Востока – минералогические критерии прогноза, поиска и оценки" Владивосток: ДВО АН СССР. 1991. С. 41-42.

Свешникова О.Л. О формах вхождения серебра в галенит некоторых свинцово-цинковых месторождений Дальнегорского района Приморья // Новые данные о минералах. М. 2004. Вып. 39. С. 110-116.

Симаненко Л.Ф., Раткин В.В., Пахомова В.А., Дмитриев В.Е., Афанасьева Т.Б. Самородные минералы группы мышьяка в скарновых рудах Дальнегорского боросиликатного месторождения (юг Дальнего Востока России) // Тихоокеан. геология. 1994. №2. С. 39-45.

Симаненко Л. Ф. Минеральные ассоциации, зональность и генезис Партизанского скарново-полиметаллического месторождения (Дальнегорский рудный район) // Автореф. дис. ...канд. геол.-минер. наук. Владивосток. 1997. 28 с.

Симаненко Л.Ф. Висмутовые и висмутсодержащие минералы в полиметаллических рудах Дальнегорского рудного района // Новые данные по магматизму и металлогении Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука. 1998. С. 51-82.

Симаненко Л.Ф. Партизанское скарново-полиметаллическое месторождение (Дальнегорский рудный район, Россия): этапы рудообразования, минеральные ассоциации и типоморфизм блеклых руд // Геология руд. месторождений. 2006. №4. С. 335-350.

Спирidonov Э.М. Виды и разновидности блеклых руд и рациональная номенклатура минералов группы. Некоторые замечания об условиях образования блеклых руд // Труды Минерал. музея АН СССР. 1985. Вып. 33. С. 128-146.

Спирidonov Э.М. Типоморфные особенности блеклых руд некоторых плутоногенных, вулканогенных, телетермальных месторождений золота // Геология руд. месторождений. 1987. №6. С. 83-92.

Томсон И.Н., Полохов В. П., Полякова О. П., Митюшкин Н. Т., Носик Л. П., Чернышев И.В. Анализ источников олова Кавалеровского рудного района (Южное Приморье)

рье) // Источники рудного вещества и условия локализации оловорудных месторождений. М.: Наука, 1984. С. 104-124.

Тимербулатова М. И., Антипина А.А. Методы определения форм вхождения серебра в рудах Зырянского месторождения // Изв. АН Казах. ССР. Сер. геол. 1971. № 2. С. 82-86.

Уткин В.П. Сдвиговые дислокации, магматизм и рудообразование. М.: Наука. 1989. 164 с.

Финашин В.К., Литаврина Р.Ф., Романенко И.М., Чубаров В.М. Висмутовые минералы Высокогорского оловорудного месторождения (Приморье) // Строение, состав и генезис оловорудных месторождений Дальнего Востока. Владивосток: ДВО АН СССР. 1980. С. 79-109.

Финашин В.К. Оловорудные месторождения Приморья (геология и генезис). Владивосток: ДВО АН СССР. 1986. 176 с.

Ханчук А.И., Никитина А.П., Панченко И.В., Бурый Г.И., Кемкин И.В. Палеозойские и мезозойские гайоты Сихотэ-Алиня и Сахалина // ДАН. 1989. Т.307, №1. С. 186-190.

Ханчук А.И., Раткин В.В., Рязанцева М.Д., Голозубов В.В., Гонохова Н.Г. Геология и полезные ископаемые Приморского края: очерк. Владивосток: Дальнаука. 1995. 65с.

Хетчиков Л.Н. Об ильваите скарново-полиметаллических месторождений // Минералогический сб. Львовского минерал. общ. 1956. Т.10. С. 298-304.

Хетчиков Л.Н. К вопросу о содержании висмута в галените // Сообщ. Дальневост. филиала АН СССР. 1958. №9. С. 133-136.

Хетчиков Л.Н. Геологическое строение и минералогия месторождения Первый Советский Рудник (Тетюхе) // Материалы по геологии, полезным ископаемым и минералогии южной части Дальнего Востока. М.; Л.: Изд-во АН СССР. 1960. С. 53-167.

Хетчиков Л.Н., Раткин В.В., Малахов В.В. Ильваит скарново-полиметаллических месторождений Дальнегорского рудного района (Приморье) // Тихоокеан. геология. 1999. №2. С. 102-111.

Чевычелов В.Ю. Экспериментальное исследование системы Sb–Ag–S при 100-400°C в гидротермальных условиях // Автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. М.: МГУ. 1981. 20 с.

Шадлун Т.Н., Добровольская М.Г. Новые данные о типоморфизме сульфидов свинцово-цинковых месторождений различных рудных формаций // Типоморфизм минералов и минеральных ассоциаций. М.: Наука. 1987. С.67-77.

Юшманов Ю.П. Конседиментационные тектонические покровы прибрежной зоны Восточного Сихотэ-Алиня на примере Дальнегорского рудного района // Тихоокеан. геология. 1986. №3. С. 99-107.

Юшманов Ю.П. Металлогения Прибрежной зоны Южного Сихотэ-Алиня, Россия // Геология руд. месторождений. 2003. Т. 45, №4. С. 372-382.

Атсф О. The solubility of silver and antimony in galena // Neues Jahrb. Mineral., Monatsh. 1976. P. 247-261.

Burton J.C., Taylor L.A., Chou I.M. The fO_2 - T and fS_2 - T stability relations of hedenbergite and of hedenbergite-johannsenite solid solutions // *Econ. Geol.* 1982. V. 77, №5. P. 764-783.

Costagliola P., Benedetto F.D., Benvenuti M., Bernardini G.P., Cipriani C., Lattanzi P. F., Romanelli M. Chemical speciation of Ag in galena by EPR spectroscopy // *American Mineralogist.* V. 88. 2003. P. 1345-1350.

Craig J.R. Phase relations and mineral assemblages in the Ag-Bi-Pb-S system // *Miner. Deposita.* 1967. V. 1, №4. P. 278-306.

Czamanske G.K., & Hall W.E. The Ag-Bi-Pb-Sb-S-Se-Te mineralogy of the Darwin lead-silver-zinc deposit, southern California // *Econ. Geol.* 1975. V. 70. P. 1092-1110.

Dobrev S. Peculiarities of Pb-Zn mineralisation in deposits from Yugovo ore field // *Annual of the University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski".* Vol. 45, part I. Geology. Sofia. 2002. P. 65-69.

Foord E.E., Shawe D.R., Conklin N.M. Multiple coexisting phases of galena and associated sulfosalts from the southern Toquima Range, Nevada and the Idarado mine, Ouray, Colorado // *Geol. Soc. Am., Abstr. Programs.* 1985. 17. P. 219.

Foord E.E., Shawe D.R., Conklin N.M. Coexisting galena, PbS_{SS} and sulfosalts: evidence for multiple episodes of mineralization in the Round Mountain and Manhattan gold districts, Nevada // *Can. Mineral.* 1988. V. 26. P. 355-376.

Foord E.E., Shawe D.R. The Pb-Bi-Ag-Cu (Hg) chemistry of galena and some associated sulfosalts: a review and some new data from Colorado, California and Pennsylvania // *Can. Mineral.* 1989. V. 27. P. 363-382.

Gaspar O., Bowles J.F.W., Shepherd T.J. Silver mineralization at the Vale da Gatas tungsten mine, Portugal // *Mineral. Mag.* 1987. 51. P. 305-310.

Hackbarth C.J., Petersen U.A. A fractional crystallization model for the deposition of argentian tetrahedrite // *Econ. Geol.* 1984. V. 79, №3. P. 448-460.

Hoda S.N., Chang L.L.Y. Phase relations in the systems PbS - Ag_2S - Sb_2S_3 and PbS - Ag_2S - Bi_2S_3 // *Amer. Miner.* 1975. V. 60, №7-8. P. 621-633.

Jankovic S. Uber entmischungsartige struture zwischen pyrit und zinkblende. // *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.* 1955. №10.

Karup-Moller S. A gustavite-cosalite-galena-bearing mineral suite from the cryolite deposit at Ivigtut, South Greenland // *Meddelelser om Gronland* 1973. V. 195, №5. P. 1-40.

Karup-Moller S. Mineralogy of some Ag-(Cu)-Pb-Bi sulphide associations // *Geol. Soc. Denmark Bull.* 1977. V. 26. P. 41-68.

Karup-Moller S., Makovicky E. A new member of the pavonite homologous series and its associated minerals from the Alaska Mine, Colorado // *Abstr. 14-th General Meeting IMA, July.* 1986. Stanford (USA). P. 138.

Klominsky J., Rieder M., Kieft C., Mraz L. Heyrovskyite $6Pb_{0.86} \square Bi_{0.08}(Ag,Cu)_{0.04}S \square Bi_2S_3$ from Hurky, Czechoslovakia, a new mineral of genetic interest // *Miner. deposita.* 1971. V. 6, №2. P. 133-147.

Laflamme J.H.G., Cabri L. J. Silver and antimony contents of galena from the Brunswick No 12 mine // CANMET Mineral Sciences Laboratories Division Report MSL. 1986. 86-138. P. 1-13.

Makovicky E. Chemistry and crystallography of the lillianite homologous series. III. Crystal chemistry of lillianite homologues. Related phases // Neues Jahrb. Mineral., Abh. 1977. B. 131. H.2. P. 187-207.

Makovicky E., Karup-Moller S. Chemistry and crystallography of the lillianite homologous series. I. General properties and definitions // Neues Jahrb. Mineral., Abh. 1977 a. B. 130. H.3 P. 264- 287.

Makovicky E., Karup-Moller S. Chemistry and crystallography of the lillianite homologous series. II Definition of new minerals: eskimoite, vikingite, ourayite and treasurerite. Redefinition of schirmerite and new data on the lillianite-gustavite solid solution series // Neues Jahrb. Mineral., Abh. 1977 b. B. 131. H.1. P. 56-82.

Makovicky E., Mumme W.G. The crystal structure of benjaminite, $\text{Cu}_{0.25}\text{Pb}_{0.20}\text{Ag}_{1.15}\text{Bi}_{3.40}\text{S}_6$ // Canad. Miner. 1979. V. 17. P. 607-618.

Mumme W.G. A note on occurrence, composition and crystal structures of pavonite homologous series member ^4P , ^6P and ^8P // Neues Jb. Miner. Monatsh. 1990. H.5. P. 193-204.

Nokleberg W.J, Bundtzen T.K., Eremin R. A., Ratkin V.V., Dawson K.M., Shpikerman V.I., Goryachev N.A., Byalobzhesky S.G., Frolov Y.F., Khanchuk A.I., Koch R. D., Monger J. W.H., Pozdeev A.I., Ro0zenblum I.S., Rodionov S.M., Parfenov L.M., Scotese C.R., Sidorov A.A. Metallogenesis and Tectonics of the Russian Far East, Alaska, and Canadian Cordillera. USGS Professional Paper 1697. 2005. 397 p.

O'Leary M., Sack R.O. Fe-Zn exchange reaction between tetrahedrite and sphalerite in natural environments // Contrib. Mineral. Petrol. 1987. V.96. P.415-425.

Rye R.O., Ohmoto H. Sulfur and carbon isotopes and ore genesis: A review // Econ. Geol. 1974. V.69, № 6. P. 826-842.

Sack R.O., Loucks R.R. Thermodynamic properties of tetrahedrite-tennantites; constraints on the interdependence of the $\text{Ag} \square \text{Cu}$, $\text{Fe} \square \text{Zn}$, and $\text{As} \square$ exchange reactions // Amer. Miner. 1985. V. 70, № 11-12. P. 1270-1289.

Sharp T. G. and Buseck P. R. The distribution of Ag and Sb in galena: inclusions versus solid solution // American Mineralogist. 1993. V. 78. P. 85-95.

Shin Dongbok, Park Hee-In, Lee Insung, Lee Kwang-Sik, Hwang Jeong. Hydrothermal As-Bi mineralization in the Nakdong deposits, South Korea: insight from fluid inclusions and stable isotopes // The Canadian Mineralogist. 2004. V. 42, № 5. P. 1465-1481.

Van Hook H.J. The ternary system $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{PbS}$ // Econ. Geol. 1960. V. 55, №4. P. 759-788.

Wernick J.H. Constitution of the $\text{AgSbS}_2-\text{PbS}$, $\text{AgBiS}_2-\text{PbS}$ and $\text{AgBiS}_2-\text{AgBiSe}_2$ systems // Amer. Miner. 1960. V. 45. P. 591-598.

Wretblad P.E. Die Allemontite // Geol. Foren. Forh. 1941. №63. P. 19-48.